(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0081127
(43) 공개일자 2018년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/22 (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
C07C 7/144 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/228 (2013.01)
B01D 61/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7016222
(22) 출원일자(국제) 2016년11월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/061259
(87) 국제공개번호 WO 2017/083478
국제공개일자 2017년05월18일
(30) 우선권주장
62/254,792 2015년11월13일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
엑손모빌 리써치 앤드 엔지니어링 컴파니
미국 뉴저지주 08801 어낸데일 피오 박스 900 루트 22 이스트 1545
조지아 테크 리서치 코포레이션
미국 조지아 애틀란타 엔더블유 10번가 505 (우: 30332-0415)
(72) 발명자
맥쿨, 벤자민, 에이.
미국 08801 뉴저지주 아난데일 애플트리 드라이브 12
데크만, 해리, 더블류.
미국 08809 뉴저지주 클린턴 우즈 엣지 코트 2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

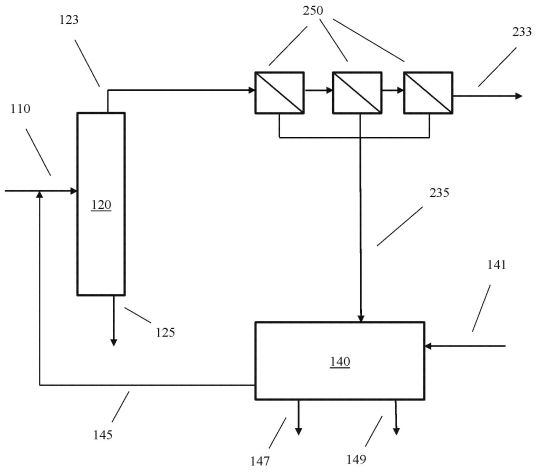
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **역삼투 막 및 분리**

(57) 요 약

다양한 유형의 분리, 예컨대 역삼투에 의한 분리를 위해 적합한 비대칭 막 구조물이 제공된다. 비대칭 막 구조물을 제조하는 방법이 또한 제공된다. 막 구조물은 적어도 1개의 중합체 층을 포함할 수 있다. 열분해를 사용하여 중합체 층을 보다 높은 탄소 대 수소 비를 갖는 다공성 탄소 구조물로 전환시킬 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01D 61/007 (2013.01)
B01D 61/025 (2013.01)
B01D 67/0067 (2013.01)
B01D 69/08 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 71/021 (2013.01)
B01D 71/022 (2013.01)
C02F 1/441 (2013.01)
C07C 7/144 (2013.01)

(72) 발명자
리블리, 라이언, 피.
미국 30309 조지아주 애틀랜타 피치트리 스트리트 1080 유닛 #1212
고, 동연
미국 30345 조지아주 애틀랜타 샬로우포드 로드 2500 엔이 아파트먼트 8328
파트릿지, 랜달, 디.
미국 07830 뉴저지주 캘리폰 슬래터스 팜 로드 33

(30) 우선권주장
62/367,168 2016년07월27일 미국(US)
62/367,175 2016년07월27일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

공급물 스트림을 분리하는 방법으로서:

탄화수소, 탄화수소성 화합물, 무기 화합물 또는 그의 조합을 포함하는 제1 구성성분 및 제2 구성성분을 포함하며, 제1 구성성분을 5 중량% 내지 95 중량% 포함하는 공급물 스트림에 대해 막 분리를 수행하여 제1 구성성분이 풍부화된 투과물 및 제1 구성성분이 고갈된 보유물을 형성하는 것을 포함하며,

여기서 막 분리를 수행하는 것은 역삼투 조건 또는 정삼투 조건 중 적어도 하나 하에 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하는 막 구조물에 공급물 스트림을 노출시키는 것을 포함하고, 상기 역삼투 조건 또는 정삼투 조건은 적어도 0.2 MPag의 공급물 압력을 포함하고, 상기 제2 막 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 다공성 탄소 층을 포함하는 것인

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 막 층이 적어도 약 300 m2/g의 BET 표면적을 포함하거나; 또는 제2 막 층이 약 3.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖거나; 또는 그의 조합인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 막 층이 다공성 탄소 층을 포함하거나 또는 제1 막 층이 다공성 금속 구조물을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 구성성분이 황산을 포함하고 제2 구성성분이 산 가용성 오일을 포함하고, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 5.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 구성성분이 균질 촉매를 포함하고, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 4.0 옹스트롬 내지 약 7.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 구성성분이 메틸메타크릴레이트, 메타크릴산 또는 그의 조합을 포함하거나; 또는 제2 구성성분이 당을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 3.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가지고, a) 제1 구성성분이 물이고 제2 구성성분이 이소프로필 알콜이거나, 또는 b) 제1 구성성분이 C4 - C8 파라핀을 포함하고 제2 구성성분이 C10 - C20 파라핀을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 구성성분이 물을 포함하고, 역삼투 조건 또는 정삼투 조건이 적어도 1.0 MPag의 공급물 압력을 포함하고, 제2 막 층이 약 3.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, a) 역삼투 조건 또는 정삼투 조건이 약 1.5 MPag 내지 약 20 MPag의 공급물 압력을 포함하거나; b) 공급물 스트림이 약 1.0 중량% 미만의 물을 포함하거나, 또는 공급물 스트림이 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%의 물을 포함하고, 역삼투 조건 또는 정삼투 조건이 약 1.0 MPag 내지 약 10 MPag의 공급물 압력을 포함하거나; 또는 c) 공급물 스트림이 약 1.0 중량% 미만의 제2 구성성분을 포함하거나, 또는 공급물 스트림이 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%의 제2 구성성분을 포함하고, 역삼투 조건이 약 10 MPag 내지 약 40 MPag의 공급물 압력을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 구성성분 및 제2 구성성분이 탄화수소성 화합물을 포함하거나 또는 제1 구성성분 및 제2 구성성분이 탄화수소 이성질체를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 4.5 옹스트롬 내지 약 6.1 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가지고, a) 제1 구성성분이 에탄올을 포함하거나, 또는 b) 제1 구성성분이 이소부탄을 포함하거나, 또는 제2 구성성분이 2,2,4 트리메틸 펜탄을 포함하거나, 또는 그의 조합인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 3.2 옹스트롬 내지 약 4.2 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가지고, 제1 구성성분이 에틸렌, 프로필렌 및 n-부틸렌 중 적어도 1종을 포함하고, 제2 구성성분이 에탄, 프로판 및 n-부탄 중 적어도 1종을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 공급물 스트림이 5 중량% 내지 95 중량%의 p 크실렌을 포함하고, 제1 구성성분이 p 크실렌이고, 제2 구성성분이 m 크실렌 및 o 크실렌 중 적어도 1종이고, 제2 막 층이 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 것인 방법.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 구성성분과 제2 구성성분 사이의 크기 차이가 약 2.0 옹스트롬 이하이거나; 또는 피크 높이의 절반에서의 최소 실질적 세공 크기 피크의 피크 폭이 제1 구성성분과 제2 구성성분 사이의 크기 차이의 약 75% 이하이거나; 또는 그의 조합인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 막 층이 적어도 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 0.2 cm3/g의 세공 부피를 갖거나; 또는 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크가, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출되지 않을 때의 중앙 세공 크기와 10% 이하의 차이가 있는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출될 때의 중앙 세공 크기를 갖거나; 또는 그의 조합인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재내용은 다양한 분리, 예컨대 역삼투에 의한 분리를 위한 막, 및 이러한 막을 제조하고 사용하는 상응하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 많은 석유 정제 및 화학적 생산 공정은 목적하는 생성물을 단리하기 위한 하나 이상의 분리 공정을 포함한다. 막 분리는 분리를 수행하는데 있어서의 낮은 에너지 요건으로 인해 잠재적으로 바람직한 분리 방법이다. 그러나, 막 분리의 사용은 적합한 막이 상업용 규모의 분리를 수행하는데 이용가능한 상황으로 제한된다.

[0003] 다른 C_8 방향족으로부터의 파라-크실렌의 분리는 비점 분리를 통해 수행하기가 어려운 분리의 한 예이다. 현행 상업용 방법은 오르토- 및 메타-크실렌으로부터 파라-크실렌을 분리하기 위한 선택적 결정화 또는 모의 이동층 크로마토그래피를 수반한다. 이들 방법은 에너지 및/또는 장비 집약적이다.

[0004] 미국 특허 4,510,047에는 탄화수소성 화합물, 예컨대 방향족 추출 용매의 역삼투 분리에 사용하기 위한 재생 셀룰로스 막이 기재되어 있다. 재생 셀룰로스 막은 이러한 용매의 존재 하에 세공 팽윤이 발생되기 쉽다.

[0005] 미국 특허 4,571,444에는 비대칭 폴리이미드 섬유 막을 사용하여 방향족 용매로부터 알킬방향족 화합물을 분리하는 방법이 기재되어 있다. 막은 C_8 내지 C_{20} 알킬 기로 알킬화된 단일 고리 방향족 화합물로부터 벤젠, 톨루엔 및/또는 에틸 벤젠을 적어도 부분적으로 분리하는데 적합한 것으로 기재되어 있다.

발명의 내용

[0006] 다양한 측면에서, 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하는 막 구조물이 제공된다. 제1 막 층은 다공성 탄소 층 및/또는 다공성 금속 구조물을 포함할 수 있다. 임의로, 다공성 탄소 층 또는 다공성 금속 구조물은 적어도 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 0.2 cm^3/g의 세공 부피를 가질 수 있다. 막 구조물의 제2 막 층은 적어도 약 100 m^2/g (또는 적어도 약 300 m^2/g)의 BET 표면적을 갖는 다공성 탄소 층을 포함할 수 있으며, 제2 막 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는다. 임의로, 최소 실질적 세공 크기 피크는 약 3.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬 또는 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다. 임의로, 막 구조물은 중공 섬유 막 구조물에 상응할 수 있다. 임의로, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출되지 않을 때의 중앙 세공 크기와 10% 이하 (또는 5% 이하 또는 2% 이하)의 차이가 있는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출될 때의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다.

[0007] 일부 측면에서, 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하는 막 구조물을 제조하는 방법이 제공된다. 막 구조물이 복수의 다공성 탄소 층을 포함하는 측면에서, 방법은 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하며, 상기 제1 막 층은 적어도 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 0.02 cm^3/g의 세공 부피를 가지고, 상기 제2 막 층은 50 m^2/g 미만의 BET 표면적을 갖는 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 및/또는 프로필렌 중합체를 포함하는 것인 막 구조물을 형성하고; 막 구조물을 가교시켜 100℃에서 적어도 약 200 MPa의 저장 탄성률을 갖는 가교된 막 구조물을 형성하고; 가교된 막 구조물을 실질적으로 불활성 분위기 중 약 450℃ 내지 약 650℃의 열분해 온도에서 열분해시켜, 열분해된 막 구조물의 제1 막 층이 적어도 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 0.2 cm^3/g의 세공 부피를 가지고, 열분해된 막 구조물의 제2 막 층이 적어도 약 100 m^2/g (또는 적어도 약 300 m^2/g)의 BET 표면적을 가지며, 제2 막 층이 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 것인 열분해된 막 구조물을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 임의로, 최소 실질적 세공 크기 피크는 약 3.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬 또는 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다. 임의로, 막 구조물은 중공 섬유 막 구조물에 상응할 수 있다. 임의로, 제1 막 층 및 제2 막 층은 각각 독립적으로 폴리이미드 중합체, 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 중합체, 부분적으로 플루오린화된 프로필렌 중합체, 폴리이미드 중합체, 폴리아미드-이미드 중합체, 폴리에테르이미드 중합체 또는 그의 조합을 포함하는 중합체에 상응할 수 있다. 임의로, 제1 막 층 및/또는 제2 막 층은 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 및/또는 프로필렌 중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드일 수 있다.

[0008] 막이 다공성 금속 구조물에 상응하는 제1 막 층 및 다공성 탄소 층에 상응하는 제2 막 층을 포함하는 측면에서, 방법은 약 2.0 μm 내지 약 5.0 μm의 특징적 치수를 갖는 금속 입자 및 결합제의 혼합물을 포함하는 압출된 구조물, 캐스팅된 구조물 또는 그의 조합을 형성하는 것을 포함할 수 있으며, 상기 결합제는 임의로 중합체 결합제이다. 이어서, 압출된 구조물, 캐스팅된 구조물 또는 그의 조합을 약 800℃ 내지 약 1300℃의 온도에서 소성하여, 적어도 약 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 약 0.2 cm^3/g의 세공 부피를 갖는 다공성 금속 구조물을 형성할 수 있다. 이어서, 중합체 층을 다공성 금속 구조물의 표면 상에 형성할 수 있다. 임의로, 중합체 층을 가교시킬 수 있다. 이어서, 임의로 가교된 중합체를 실질적으로 불활성 분위기 중 약 450℃ 내지 약 650℃의 열분해 온도에서 열분해시켜, 열분해된 중합체 층을 포함하며, 상기 열분해된 중합체 층은 적어도 약 100 m^2/g의 BET 표면적을 가지고, 상기 열분해된 중합체 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 것인 비대칭 막 구조물을 형성

할 수 있다. 임의로, 최소 실질적 세공 크기 피크는 약 3.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬 또는 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다. 임의로, 막 구조물은 중공 섬유 막 구조물에 상응할 수 있다. 임의로, 중합체는 폴리이미드 중합체, 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 중합체, 부분적으로 플루오린화된 프로필렌 중합체, 폴리이미드 중합체, 폴리아미드-이미드 중합체, 폴리에테르이미드 중합체 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 임의로, 중합체는 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 및/또는 프로필렌 중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드에 상응할 수 있다.

[0009] 또 다른 측면에서, 구성성분을 분리하기 위해 막 구조물을 사용하는 방법, 예컨대 액체 상 조건 하에 분리를 수행하는 방법이 제공될 수 있다. 액체 상 분리는, 예를 들어, 역삼투 또는 정삼투 분리에 상응할 수 있다. 방법은 제1 구성성분 및 제2 구성성분을 포함하는 공급물 스트림에 대해 막 분리를 수행하는 것을 포함할 수 있다. 측면에 따라, 제1 구성성분 및 제2 구성성분은 탄화수소, 탄화수소성 화합물, 무기 화합물 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 측면에서, 제1 구성성분은 물에 상응할 수 있다. 다른 측면에서, 제1 구성성분 및 제2 구성성분은 탄화수소성 및/또는 탄화수소 화합물에 상응할 수 있다. 공급물 스트림은, 예를 들어, 5 중량% 내지 95 중량%의 제1 구성성분을 포함할 수 있다. 분리는 제1 구성성분이 풍부화된 투과물 및 제1 구성성분이 고갈된 보유물의 형성을 야기할 수 있다. 막 분리는 공급물 스트림을 역삼투 조건 또는 정삼투 조건 하에 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하는 막 구조물에 노출시킴으로써 수행될 수 있으며, 상기 역삼투 조건 또는 정삼투 조건은 적어도 0.2 MPag의 공급물 압력을 포함하고, 상기 제2 막 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 다공성 탄소 층을 포함한다. 임의로, 막은 본원에 기재된 바와 같은 막 구조물 및/또는 본원에 기재된 바와 같은, 막 구조물을 제조하는 방법에 따라 형성된 막 구조물에 상응할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 혼합된 방향족 유입 스트림으로부터의 보다 고순도 파라-크실렌 스트림의 분리를 위한 공정 구성을 개략적으로 제시한다.

도 2는 혼합된 방향족 유입 스트림으로부터의 보다 고순도 파라-크실렌 스트림의 분리를 위한 탄화수소 역삼투막을 포함하는 공정 구성을 개략적으로 제시한다.

도 3은 혼합된 방향족 유입 스트림으로부터의 보다 고순도 파라-크실렌 스트림의 분리를 위한 탄화수소 역삼투막을 포함하는 공정 구성을 개략적으로 제시한다.

도 4는 혼합된 방향족 유입 스트림으로부터의 보다 고순도 파라-크실렌 스트림의 분리를 위한 탄화수소 역삼투막을 포함하는 공정 구성을 개략적으로 제시한다.

도 5는 비대칭 막 구조물의 예를 제시한다.

도 6은 열분해 전후의 비-가교된 폴리비닐리덴 플루오라이드로부터 형성된 막 구조물의 예를 제시한다.

도 7은 사전 가교된 및 사전 가교되지 않은 폴리비닐리덴 플루오라이드 막 구조물의 열분해에 의해 형성된 다공성 탄소 막 구조물의 세공 크기 분포의 예를 개략적으로 제시한다.

도 8은 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 다공성 탄소 막 구조물에 대한 N_2 물리흡착의 예를 제시한다.

도 9는 비대칭 다공성 탄소 막 구조물과 관련하여 다양한 단일 고리 방향족 화합물에 대한 단일 구성성분 투과도 값을 제시한다.

도 10은 비대칭 다공성 탄소 막 구조물과 관련하여 다양한 단일 고리 방향족 화합물에 대한 단일 구성성분 투과도 값을 제시한다.

도 11은 비대칭 다공성 탄소 막 구조물과 관련하여 파라-크실렌 및 오르토-크실렌에 대한 확산도 값을 제시한다.

도 12는 압력의 함수로서 비대칭 다공성 탄소 막 구조물과 관련하여 파라-크실렌 및 오르토-크실렌에 대한 흡착을 제시한다.

도 13은 파라-크실렌 및 오르토-크실렌의 50:50 및 90:10 혼합물의 탄화수소 역삼투 분리로부터의 결과를 제시한다.

도 14는 파라-크실렌 및 오르토-크실렌의 50:50 및 90:10 혼합물의 탄화수소 역삼투 분리로부터의 결과를 제시한다.

도 15는 파라-크실렌 및 오르토-크실렌의 50:50 및 90:10 혼합물의 탄화수소 역삼투 분리로부터의 결과를 제시한다.

도 16은 가교된 및 가교되지 않은 폴리비닐리덴 플루오라이드 막 구조물의 저장 탄성률 값을 제시한다.

도 17은 금속 입자 및 중합체 결합제의 혼합물의 압출로부터 형성되는 압출된 구조물의 예를 제시한다.

도 18은 도 17의 압출된 구조물의 소결에 의해 형성된 다공성 금속 구조물을 제시한다.

도 19는 다공성 금속 구조물의 세공 크기 분포를 제시한다.

도 20은 비대칭 막 구조물의 예를 제시한다.

도 21은 톨루엔 및 n-헵탄의 비대칭 막 구조물을 통과하는 단일 구성성분 투과도의 예를 제시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 다양한 측면에서, 예를 들어, 작은 탄화수소의 탄화수소 역삼투를 위해 적합한 비대칭 막 구조물이 제공된다. 구체적 예로, 비대칭 막 구조물은 오르토-크실렌 (o-크실렌) 및 메타-크실렌 (m-크실렌)으로부터의 파라-크실렌 (p-크실렌)의 분리를 위해 적합한 최소 또는 제어 세공 크기를 갖는 무정형 세공 네트워크를 가질 수 있다. 폴리비닐리덴 플루오라이드 (또는 또 다른 부분적으로 플루오린화된 단량체)로부터 비대칭 막 구조물을 제조하는 방법이 또한 제공된다. 적합한 비대칭 막 구조물의 예는 중공 섬유 막일 수 있다. 중합체가 막 구조물을 형성하는데 사용되는 경우에, 막 구조물은 후속적으로 가교 및/또는 열분해된 다음 사용될 수 있다. 막 구조물의 가교는 막 구조물의 다양한 부분을 안정화시킬 수 있으므로, 목적하는 특성이 달성되고/거나 후속 열분해 단계 동안 유지된다. 이어서, 열분해를 사용하여 중합체성 막 구조물을 보다 높은 탄소 대 수소 비를 갖는 다공성 탄소 구조물로 전환시킬 수 있다.

[0012] 본 논의에서, 표기법 "C_x"는 "x"개의 탄소를 함유하는 탄화수소를 적어도 50 중량% 갖는 탄화수소 스트림을 지칭한다. 표기법 "C_{x+}"는 "x"개 이상의 탄소를 함유하는 탄화수소를 적어도 50 중량% 갖는 탄화수소 스트림을 지칭한다. 이들 정의에 있어서, 탄화수소 스트림은 스트림 중의 화합물의 적어도 일부가 탄소 및 수소 이외의 헤테로원자를 함유하는 것인 스트림을 포함하는 것으로 정의된다.

[0013] 비대칭 막 구조물

[0014] 다양한 측면에서, 본원에 기재된 막은 비대칭 막 구조물을 갖는 막에 상응할 수 있다. 비대칭 막 구조물에서, 제1 막 층은 선택적 층에 상응할 수 있고, 반면 제2 막 층은 다공성 지지체 층에 상응할 수 있다. 중합체가 초기에 막 구조물을 형성하는데 사용되는 측면에서, 달리 명시되지 않는 한, 본 섹션에 기재된 특성은 임의의 가교 및/또는 열분해 후의 막 구조물의 특성에 상응한다.

[0015] 제1 막 층 또는 선택적 층은 무정형 상호연결된 세공 구조를 가질 수 있다. 무정형 상호연결된 세공 구조는 탄화수소 역삼투를 위해 적합한 조건 하에 분자 크기에 기반한 화합물의 선택적 분리를 가능하게 할 수 있다. 선택적 층을 통과하는 투과성 종의 통과는 분리 동안 제약받기 때문에, 선택적 층은 막을 가로질러 목적하는 수송률을 유지하기 위해 상대적으로 얇을 수 있다. 예를 들어, 선택적 층의 두께는 약 0.08 μm 내지 약 5 μm일 수 있다. 측면에 따라, 선택적 층의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 5 μm 또는 약 0.1 μm 내지 약 3 μm 또는 약 0.1 μm 내지 약 2.0 μm 또는 약 0.1 μm 내지 약 1.5 μm 또는 약 0.1 μm 내지 약 1.0 μm 또는 약 0.1 μm 내지 약 0.5 μm일 수 있다.

[0016] 수송을 위한 충분한 개수의 세공을 제공하기 위해, 선택적 층은 5 옹스트롬 내지 100 옹스트롬 또는 5 내지 75 옹스트롬 또는 5 내지 50 옹스트롬 또는 5 옹스트롬 내지 35 옹스트롬 또는 5 옹스트롬 내지 20 옹스트롬의 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 약 100 m^2/g 또는 적어도 약 200 m^2/g 또는 적어도 약 300 m^2/g 또는 적어도 약 500 m^2/g 또는 적어도 약 600 m^2/g 또는 적어도 약 700 m^2/g의 질소 흡착에 의해 측정된 바와 같은 표면적 (BET)을 가질 수 있다. 선택적 층의 세공은 임의의 유형의 세공 크기 분포, 예컨대 단일모드 분포, 이중모드 분포 또는 다중-모드 분포를 가질 수 있다.

[0017] 부분적으로 상호연결된 무정형 세공 구조의 성질에 기반하여, 선택적 층의 수송 특징은 최소 중앙 세공 크기에

상응하는 세공 크기 분포 (예컨대 세공 폭 분포)에서의 실질적 세공 크기 피크에 기반하여 한정될 수 있다. 실질적 세공 크기 피크는 본원에서 세공 부피의 적어도 5 부피%에 상응하는 세공 크기 분포에서의 피크로서 정의된다. 세공 크기 분포에서의 세공 크기 피크의 최대 높이에 상응하는 세공 크기는 중앙 세공 크기라 지칭될 수 있다. 세공 크기 피크의 폭은 최대 높이의 절반에서의 세공 크기 피크의 폭에 기반하여 특징화될 수 있다.

[0018] 선택적 층의 성질에 따라, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는 3.0 옹스트롬 내지 50 옹스트롬 또는 3.0 옹스트롬 내지 20 옹스트롬 또는 5 옹스트롬 내지 50 옹스트롬 또는 5.0 옹스트롬 내지 20 옹스트롬 또는 10 옹스트롬 내지 50 옹스트롬 또는 10 옹스트롬 내지 20 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 측면에서, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는 3 옹스트롬 내지 10 옹스트롬 또는 3.0 옹스트롬 내지 9.0 옹스트롬 또는 3.0 옹스트롬 내지 8.0 옹스트롬 또는 3.0 옹스트롬 내지 7.0 옹스트롬 또는 3.0 옹스트롬 내지 6.0 옹스트롬 또는 4.0 옹스트롬 내지 10 옹스트롬 또는 4.0 옹스트롬 내지 9.0 옹스트롬 또는 4.0 옹스트롬 내지 8.0 옹스트롬 또는 4.0 옹스트롬 내지 7.0 옹스트롬 또는 4.0 옹스트롬 내지 6.0 옹스트롬 또는 5.0 옹스트롬 내지 10 옹스트롬 또는 5.0 옹스트롬 내지 9.0 옹스트롬 또는 5.0 옹스트롬 내지 8.0 옹스트롬 또는 5.0 옹스트롬 내지 7.0 옹스트롬 또는 5.0 옹스트롬 내지 6.0 옹스트롬 또는 6.0 옹스트롬 내지 11 옹스트롬 또는 6.0 옹스트롬 내지 10 옹스트롬 또는 6.0 옹스트롬 내지 9.0 옹스트롬 또는 6.0 옹스트롬 내지 8.0 옹스트롬 또는 6.0 옹스트롬 내지 7.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다. 다른 측면에서, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는 10 옹스트롬 내지 15 옹스트롬 또는 15 옹스트롬 내지 20 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다. 또 다른 측면에서, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는 10 옹스트롬 내지 20 옹스트롬 또는 20 옹스트롬 내지 30 옹스트롬 또는 30 옹스트롬 내지 40 옹스트롬 또는 40 옹스트롬 내지 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가질 수 있다.

[0019] 파라-크실렌 및/또는 에틸벤젠으로부터의 오르토-크실렌 및/또는 메타-크실렌의 분리를 위해, 선택적 층은 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬 또는 약 6.0 옹스트롬 내지 약 7.0 옹스트롬 또는 약 6.0 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크를 가질 수 있다. 예로서, 선택적 층은 약 6.0 옹스트롬 내지 약 6.5 옹스트롬, 예컨대 약 6.2 옹스트롬의 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크를 가질 수 있다.

[0020] 상기 기재된 다양한 세공 크기는 막 구조물이 액체에 노출될 때 및 액체가 존재하지 않을 때 둘 다의 경우에서 선택적 층에 존재하는 세공 크기에 상응함을 유의한다. 예를 들어, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출되지 않을 때의 크기와 10% 이하 또는 5% 이하 또는 2% 이하의 차이가 있는, 분리를 위한 액체가 존재할 때의 크기를 가질 수 있다. 이는 분리를 위한 액체에 노출될 때 세공 크기의 변화 (전형적으로 증가)를 나타내는 다양한 "팽윤성" 중합체 막 구조물과 대조적이다. 분리를 위한 액체는 분리되는 구성성분 또는 분리되는 구성성분을 위한 용매 및/또는 담체에 상응할 수 있다. 적합한 용매의 예는 물, 25℃ 및 1 bar (100 kPa)에서 액체인 탄화수소, 25℃ 및 1 bar (100 kPa)에서 액체인 알콜 또는 그의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0021] 무정형 세공 네트워크를 특징화하는 또 다른 방식은 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크의 폭에 기반할 수 있다. 최소 중앙 세공 크기에 대한 세공 크기 분포의 폭은 분리 막으로서 작용하는 선택적 층의 능력에 영향을 미칠 수 있다. 효과적인 분리를 위해, 최소 중앙 세공 크기 피크의 폭은 분리되는 목적 화합물의 분자 직경에서의 차이에 대해 특징화될 수 있다. 일부 측면에서, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크의 폭 (즉, 피크 높이의 절반에서의 폭)은 분리를 위한 목적 화합물 간의 분자 직경에서의 차이의 약 75% 이하 또는 약 60% 이하 또는 약 50% 이하 또는 약 40% 이하일 수 있다. 분리를 위한 목적 화합물은 또한 부분적으로 화합물의 상대 분자 직경 및 상대 분자량에 기반하여 한정될 수 있다. 일부 측면에서, 분리를 위한 목적 화합물의 상대 분자 직경에서의 차이는 약 3.0 옹스트롬 이하 또는 약 2.5 옹스트롬 이하 또는 약 2.0 옹스트롬 이하 또는 약 1.5 옹스트롬 이하 또는 약 1.1 옹스트롬 이하일 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 분리를 위한 목적 화합물의 분자량은 약 20 g/mol 이하 또는 약 15 g/mol 이하 또는 약 10 g/mol 이하의 차이가 있을 수 있다. 일부 분리를 위해, 목적 화합물은 거의 동일한 분자량을 가질 수 있음 (즉, 분리를 위해 분자량이 0.1 g/mol 미만의 차이가 있음)을 유의한다. 그 예로는 m-크실렌 및/또는 o-크실렌으로부터의 p-크실렌의 분리가 있다. 본 논의에서, 0.1 g/mol 이내의 감도까지 동일한 분자량을 유효하게 갖는 목적 화합물은 약 20 g/mol 이하 또는 약 15 g/mol 이하 또는 약 10 g/mol 이하의 차이가 있는 화합물의 한정에 포함되는 것으로 정의된다.

[0022] 제2 층은 세공 구조물 내의 제2 층을 가로지르는 점성 유동을 가능하게 할 정도로 충분히 개방적인 세공 네트워크를 가지면서, 제1 층을 위한 구조적 지지체를 제공할 수 있다. 이는 제2 층에서 적어도 약 20 nm의 중앙 세

공 크기를 갖는 것에 상응할 수 있지만, 다공성 구조물이 역삼투 조건 하에 구조적으로 안정적이기만 하면, 수십 마이크로미터 이하의 임의의 편리한 세공 크기가 잠재적으로 적합할 수 있다. 일부 측면에서, 제2 층을 위한 적합한 세공 부피는 적어도 약 0.2 cm^3/g 또는 적어도 약 0.3 cm^3/g일 수 있다. 제2 층의 두께는 적합한 구조적 지지체를 제공하는 임의의 편리한 두께, 예컨대 20 마이크로미터 내지 200 마이크로미터일 수 있다.

[0023] 구조적 완전성의 또 다른 지표는 막 구조물의 저장 탄성률일 수 있다. 다양한 측면에서, 막 구조물은 100℃의 온도에서, 또는 200℃ 또는 300℃의 온도에서 적어도 약 100 MPa 또는 적어도 약 200 MPa 또는 적어도 약 300 MPa 또는 적어도 약 400 MPa의 저장 탄성률을 가질 수 있다.

[0024] 막 구조물이 제작되는 방식의 성질에 따라, 제1 선택적 층과 제2 지지체 층 사이에 전이 영역이 존재할 수 있다. 전이 영역은 임의의 편리한 두께를 가질 수 있지만, 전형적으로는 대략 수 마이크로미터 이하일 것이다. 일부 측면에서, 전이 영역은 제1 선택적 층의 특성으로부터 제2 지지체 층의 특성으로 전이되는 세공 특성의 구배를 가질 수 있다.

[0025] 막 구조물을 특징화하는 또 다른 방식은 단일 구성성분 수송 연구에서 유래한다. 단일 구성성분 수송 연구의 하나의 용도는 막의 결함 밀도를 특징화하는 것이다. 다양한 측면에서, 본원에 기재된 막 구조물은 낮은 결함 밀도를 갖는 막 구조물에 상응할 수 있다. 어떠한 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 부분적으로 플루오린화된 중합체로 구성된 막 구조물은, 예컨대 부분적으로 플루오린화된 중합체의 방사에 의해 중공 섬유 막 구조물을 형성함으로써 낮은 결함 밀도로 형성될 수 있는 것으로 생각된다. 부분적으로 플루오린화된 중합체 막 구조물로부터의 낮은 결함 밀도는 열분해 후에 형성된 다공성 탄소 막 구조물까지 이어질 수 있다. 부분적으로 플루오린화된 중합체 막 구조물의 열분해 및/또는 이러한 막 구조물의 가교는 또한 막 구조물에 존재하는 결함 개수의 감소에 도움이 될 수 있다.

[0026] 결함은 막을 통과하는 비선택적 투과 경로를 제공하여, 목적하는 분리를 위한 막의 선택성을 저하시키거나, 감소시키거나 또는 최소화할 수 있다. 이들 비선택적 투과 경로를 통한 유동은 막차압이 증가됨에 따라 유의하게 증가할 수 있다. 이러한 증가는 막차압의 증가에 비례하여 더욱 빨라진다. 막 구조물에서의 결함 밀도는 공급물이 가압되고 투과물이 대기압에서 인출되는 ($P^{투과물}$ ~14.7 psi) 투과 연구에 의해 특징화될 수 있다. 연구의 온도는 공급물 및 투과물이 액체 상이도록 선택될 수 있다. 연구를 위한 바람직한 온도는 0℃ 내지 200℃; 또는 10℃ 내지 150℃; 또는 20℃ 내지 100℃; 또는 25℃ 내지 75℃일 수 있다. 막을 통과하는 몰 플럭스 N_i (몰/(미터^{2}초)를 공급물 압력 ($P^{공급물}$)의 함수로서 측정한다. 연구를 위한 초기 공급물 압력은 $P^{공급물}$이 $P^{투과물}$보다 적어도 3배 더 크거나, 또는 $P^{투과물}$보다 적어도 6배 더 크거나, 또는 바람직하게는 $P^{투과물}$보다 적어도 10배 더 크도록 선택될 수 있다. 일부 측면에서, 특징화는 가능한 한 높은 공급물 압력으로 시작될 수 있다. 이는 200 내지 800 psia 또는 400 psia 내지 750 psia의 범위에 있을 수 있다. 허용가능한 결함 개수를 갖는 고품질 막에서, 투과도 $N_i/(P^{공급물} - P^{투과물})$은 공급물 압력이 2배가 되면 5배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 10배 미만으로 증가할 수 있다. 보다 적은 결함을 갖는 보다 고품질 막에서, 투과도 $N_i/(P^{공급물} - P^{투과물})$은 공급물 압력이 2배가 되면 3배 미만으로 또는 공급물 압력이 4배가 되면 6배 미만으로 증가할 수 있다. 훨씬 더 적은 결함을 갖는 최고 품질 막에서, 투과도 $N_i/(P^{공급물} - P^{투과물})$은 공급물 압력이 2배가 되면 2배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 4배 미만으로 변화할 수 있다. 훨씬 더 적은 결함을 갖는 훨씬 더 고품질 막에서, 투과도 $N_i/(P^{공급물} - P^{투과물})$은 공급물 압력이 2배가 되면 1.15배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 1.25배 미만으로 변화한다. 투과물이 액체 상이기만 하면, 0.5 내지 10 bara 또는 1 내지 5 bara의 범위에 있는 투과물 압력을 사용하여 막 품질을 특징화하는 것이 또한 가능하다. 따라서, 막 품질은 일반적으로 약 50 kPa 내지 1000 kPa 또는 약 1.0 MPa 내지 약 5.5 MPa 또는 약 2.0 Mpa 내지 약 5.0 MPa의 압력에 대해 특징화될 수 있다. 막의 결함 밀도를 특징화하기 위한 단일 구성성분 투과 연구를 수행하는데 있어서, 일반적으로 막의 특징적 세공 크기보다 약간 더 큰 최소 치수를 갖는 분자를 사용하는 것이 바람직하다. 본 논의에서, 무정형, 상호연결된 막 구조물을 갖는 막의 특징적 치수는 세공 크기 (즉, 세공 폭) 분포에서의 최소 실질적 피크의 중앙 세공 크기에 상응할 수 있다. 이상적으로, 최소 분자 치수는 막의 세공의 특징적 치수보다 약 0.5 내지 0.6 옹스트롬 더 크거나, 또는 막의 세공의 특징적 치수보다 약 1.0 내지 1.2 옹스트롬 더 크거나, 또는 막의 세공의 특징적 치수보다 약 2.0 내지 2.2 옹스트롬 더 크거나, 또는 막의 세공의 특징적 치수보다 약 5.0 내지 5.3 옹스트롬 더 크거나, 또는 막의 세공의 특징적 치수보다 약 10.0 내지 10.4 옹스트롬 더 크다. 광범위한 분자의 최소 치수는

문헌에 보고된 바 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 양자 화학 계산법을 사용하여 최소 분자 치수를 계산할 수 있다. 약 6 옹스트롬의 특징적 크기를 갖는 막의 경우에는, 오르토-크실렌이 상기 특징적 크기보다 약 0.5 내지 0.6 옹스트롬 더 큰 최소 분자 크기를 갖기 때문에, 오르토-크실렌을 사용하여 결함 밀도를 특징화할 수 있다.

[0027] 허용가능한 결함 개수를 갖는 막에 대해, 세공 크기는 또한 2종의 상이한 크기의 분자를 이용한 단일 구성성분 투과 연구를 수행함으로써 특징화될 수 있다. 분자는 막의 특징적 세공 크기와 같은 범주 내에 속하도록 선택된다. 좁은 세공 크기 분포를 갖는 막의 경우에, 분자는 그의 최소 치수에 있어서 0.5 내지 2 옹스트롬의 차이가 있을 수 있다. 보다 넓은 세공 크기 분포를 갖는 막의 경우에, 분자는 그의 최소 치수가 2 내지 4 옹스트롬의 차이가 있도록 선택될 수 있다. 훨씬 더 넓은 세공 크기 분포를 갖는 막의 경우에, 최소 분자 치수는 4 내지 20 옹스트롬의 차이가 있을 수 있다. 허용가능한 역삼투 막에 대해, 동일한 온도 및 10 bara 초과의 막차압($P^{공급물} - P^{투과물}$)을 갖는 압력 조건에서 측정된 단일 구성성분 투과도의 비를 사용하여 세공 크기 분포를 특징화할 수 있다. 다양한 측면에서, 막의 세공 크기 분포를 특징화하는데 사용된 적어도 한 쌍의 분자에 대해 단일 구성성분 투과도의 비는 2 초과, 바람직하게는 6 초과, 보다 바람직하게는 10 초과, 보다 더 바람직하게는 20 초과일 수 있다. 임의로, 비교 단일 구성성분 투과 연구를 보다 높은 막차압, 예컨대 적어도 20 bara 또는 적어도 30 bara 또는 적어도 50 bara 또는 적어도 100 bara의 막차압에서 수행할 수 있다. 이어서, 세공 크기 분포의 폭을 허용가능한 투과도 비를 발생시키는 최소 분자 크기 차이로부터 취할 수 있다. 약 6 옹스트롬의 특징적 크기를 갖는 막의 경우에, 단일 구성성분 파라-크실렌 및 오르토-크실렌 투과의 비교를 사용하여 세공 크기를 특징화할 수 있다. 동일한 온도 및 소정의 막차압을 갖는 압력 조건에서 측정된, 2 초과의 단일 구성성분 투과도의 비를 갖는 막이 선택적인 것으로 간주되고, 10 초과의 비는 매우 선택적인 것으로 간주되며, 20 초과의 비는 극도로 선택적인 것으로 간주된다.

[0028] 비대칭 구조물 - 중공 섬유의 제조예

[0029] 제1 (선택적) 층 및 제2 (다공성 지지체) 층을 갖는 비대칭 막 구조물을 제조하는 한 방법은 먼저 비대칭 중공 섬유 구조물을 제조하는 것일 수 있다. 비대칭 중공 섬유 구조물을 형성하는데 적합한 물질은 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)이다. 다른 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 중합체, 부분적으로 플루오린화된 프로필렌 중합체 및 부분적으로 플루오린화된 에틸렌-프로필렌 공중합체도 또한 적합한 물질일 수 있다. 본 기재내용에서, 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 중합체는 단량체 단위당 1 내지 3개의 평균 플루오린 개수를 갖는 에틸렌 중합체로서 정의된다. 유사하게, 부분적으로 플루오린화된 프로필렌 중합체는 중합체 백본 탄소 쌍당 1 내지 3개의 평균 플루오린 개수를 갖는 프로필렌 중합체로서 정의된다.

[0030] 다른 측면에서, 다른 유형의 중합체가 또한 비대칭 막 구조물의 형성을 위해 적합할 수 있다. 적합한 중합체의 다른 예는 폴리이미드 중합체 (예컨대 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가능한 매트리미드(Matrimid)® 5218), 폴리아미드-이미드 중합체 (예컨대 솔베이 스페셜티 폴리머스(Solvay Specialty Polymers)로부터 입수가능한 톨론(Torlon)® 중합체), 폴리에테르이미드 중합체 (예컨대 사빅(SABIC)으로부터 입수가능한 울템(Ultem)® 수지) 및 부분적으로 또는 완전히 플루오린화된 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 중합체 (또는 공중합체), 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 보다 일반적으로, 적합한 중합체는 유리질 중합체, 높은 고유 미세다공성을 갖는 중합체 및/또는 가교된 중합체가 열분해 조건에 노출될 때 다공성 탄소 구조물을 형성하는 것으로 공지된 중합체를 포함할 수 있다.

[0031] 중공 섬유 비대칭 막 구조물은 2가지 유형의 PVDF 용액 (또는 다른 부분적으로 플루오린화된 중합체 용액)과 함께 공동-환형 방사구를 사용하여 형성될 수 있다. 이중-층 중공 섬유 방사 공정에서, 용매, 비-용매 및 중합체를 포함하는 중합체 용액이 제조될 수 있다. 코어 중합체 용액의 경우에는, 디메틸아세트아미드 (DMAc)가 용매로서 사용될 수 있고, 염화리튬 (LiCl) 및 물의 혼합물이 비-용매로서 사용될 수 있다. 외피 중합체 용액의 경우에는, 디메틸아세트아미드 및 테트라히드로푸란의 혼합물이 용매로서 사용될 수 있고, 에탄올이 비-용매로서 사용될 수 있다. 코어 및 외피 중합체 용액 둘 다에 있어서, 폴리(비닐리덴) 플루오라이드가 중합체 공급원으로서 사용될 수 있다. 비대칭 이중 층 중공 섬유는 건식-제트 습식-켄칭 방사로서 공지된, 비용매 상 반전 기술을 통해 생성될 수 있다. 상기 언급된 중합체 용액은 방사구를 통해 비-용매 켄칭 조 내로 압출될 수 있으며, 목적하는 속도로 방사 드럼 상에 추가로 권취될 수 있다.

[0032] 다양한 측면에서, 중공 섬유 구조물의 외피 층 및 코어 층은 추가로 가공되어 상기 기재된 바와 같은 제1 층 및 제2 층을 형성할 수 있다. 적합한 가공의 예는 중합체의 가교 및 가교된 중합체의 열분해를 포함할 수 있다.

추가의 가공 전에, 코어 층은 막 구조물의 다공성 또는 제2 층과 유사한 다공성 층일 수 있다. 일부 측면에서, 추가의 가공 전의 코어 층의 세공 부피는 적어도 약 0.02 cm^3/g일 수 있으며, 상기 세공 부피는 적어도 약 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공에 상응한다. 추가의 가공 전에, 외피 층은 고밀도 층일 수 있지만, 외피 층은 상기 기재된 바와 같은 제1 층과 상이한 세공 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, PVDF가 중합체로서 사용되는 경우에, 추가의 가공 전의 외피 층은 약 100 m^2/g 이하 또는 약 50 m^2/g 이하 또는 약 30 m^2/g 이하의 표면적(BET 질소 흡착)을 가질 수 있다. 이러한 유형의 낮은 표면적은 세공의 제한된 이용률 때문에 제한된 투과성을 갖는 외피 층을 나타낼 수 있다.

[0033] 중합체 구조물의 가교

[0034] 비대칭 막 구조물이 중합체, 예컨대 부분적으로 플루오린화된 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 형성된 중합체를 사용하여 형성되는 측면에서, 막 구조물은 가교될 수 있다. 제1 고밀도 (외피) 층 및 제2 다공성 (코어) 층 둘 다의 가교를 위해 적합한 임의의 편리한 가교 방법이 사용될 수 있다.

[0035] 적합한 가교 방법의 예는 막 구조물을 메탄올-기재 가교 용액에 침지시키는 것일 수 있다. 가교 용액은 수산화 나트륨 및 p-크실릴렌디아민을 메탄올에 용해시킴으로써 형성될 수 있다. 추가적으로, 산화마그네슘 분말이 HF 싱크로서 용액에 첨가될 수 있다. 막 구조물은 용액에 침지되고, 목적하는 시간 기간, 예컨대 12시간 내지 96시간 동안 실온에서 서서히 교반될 수 있다. 일부 측면에서, 상이한 가교제의 선택은 선택적 층에서 상이한 최소 중앙 세공 크기를 야기할 수 있다.

[0036] 가교 전 및/또는 후에, 막 구조물 (예컨대 중공 섬유 구조물)은 용매 교환되고 건조될 수 있다. 용매 교환을 위해 적합한 유체의 예는 메탄올 및 물이다. 건조 절차의 예는 50℃ 내지 150℃의 온도에서, 100 kPa 미만 또는 10 kPa 미만 또는 1 kPa 미만의 압력 하에 건조시키는 것일 수 있다.

[0037] 중합체 막 구조물의 열분해

[0038] 임의적인 가교 후에, 중합체 막 구조물은 열분해될 수 있다. 중합체 막 구조물의 열분해는 중합체 구조물의 적어도 일부를 보다 탄소성 물질로 전환시킬 수 있다. 다시 말해서, 막 구조물에서의 탄소 대 수소 비가 증가될 수 있다. 열분해 후에, 막 구조물의 층은 다공성 탄소 층이라 지칭될 수 있다. 세공 크기에 따라, 선택적 층은 대안적으로 탄소 분자체라 지칭될 수 있다.

[0039] 열분해는 막 구조물을 불활성 분위기, 예컨대 질소 및/또는 영족 기체 (예를 들어 아르곤)를 포함하는 분위기 중에서 가열함으로써 수행될 수 있다. 분위기는 감소된 또는 최소화된 산소 함량, 예컨대 50 vppm 미만 또는 10 vppm 미만을 가질 수 있다. 열분해 동안, 막 구조물은 표적 온도가 달성될 때까지 목적하는 가열 프로파일에 따라 불활성 분위기 중에서 가열될 수 있다. 열분해를 위한 표적 온도는 400℃ 내지 650℃일 수 있다. 예를 들어, 열분해 온도는 적어도 약 400℃ 또는 적어도 약 450℃ 또는 적어도 500℃ 또는 적어도 550℃, 및/또는 약 650 ℃ 이하 또는 약 600℃ 이하일 수 있다. 표적 온도는 소정의 시간 기간, 예컨대 0.5시간 내지 5시간 동안 유지될 수 있다. 표적 온도를 달성하기 위한 가열 프로파일은 임의의 편리한 프로파일일 수 있다. 임의로, 가열 프로파일은 다수의 가열 속도를 포함할 수 있다. 예를 들어, 초기 온도 경사는 10℃/분과 같이 보다 빠른 속도일 수 있으며, 상기 온도 경사는 열분해 오븐 내의 온도가 표적 온도에 접근함에 따라 1개 이상의 보다 낮은 값으로 감소된다. 일반적으로, 온도 경사도는 목적하는 프로파일의 성질에 따라, 필요한 만큼 많은 온도 경사도로서 0.1℃/분 내지 25℃/분의 범위일 수 있다. 임의로, 가열 프로파일은 소정의 시간 기간 동안 표적 열분해 온도 이외의 1개 이상의 온도를 유지할 수 있다.

[0040] 비대칭 구조물 - 다공성 금속 지지체의 제조예

[0041] 상기 예에서, 이중 층 중공 섬유 구조물은 이중-층 방사 공정을 사용하여 형성되었다. 비대칭 구조물을 제조하기 위한 또 다른 옵션은 먼저 중공 섬유 구조물을 형성한 다음, 코팅 층을 추가하여 비대칭 구조물을 제공하는 것일 수 있다. 이는 코어 또는 제1 층 및 추가의 코팅 층을 위한 별개의 가공 조건, 예컨대 코어 층을 위한 보다 고도의 가혹 조건 또는 추가의 코팅 층을 위한 보다 고도의 가혹 조건을 가능하게 할 수 있다.

[0042] 먼저 중공 섬유 구조물을 형성한 다음, 코팅 층을 추가함으로써 비대칭 구조물을 형성하는 경우에, 초기 중공 섬유 구조물은 금속 또는 금속-강화 섬유 구조물에 상응할 수 있다. 예를 들어, 중공 섬유 방사 시스템을 사용하는 압출을 위해 금속 입자가 결합제, 예컨대 중합체 결합제와 혼합될 수 있다. 생성되는 압출된 중공 섬유는 이어서 소성 / 소결되어 결합제를 제거하고 다공성 금속 구조물을 형성할 수 있다. 보다 일반적으로, 다공성 금속 구조물은 층 또는 다른 구조물의 압출 (또는 다른 형성)을 가능하게 하는 임의의 편리한 유형의 공정을 사

용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 금속 입자 및 중합체 결합제의 혼합물은 압출되어 목적하는 두께의 시트를 형성할 수 있다. 이어서, 시트는 하기 기재된 바와 같이 소성되어 중합체 분량을 제거하고 (대략적으로) 압출된 시트의 형상을 갖는 다공성 금속 지지체 구조물을 형성할 수 있다. 이어서, 목적하는 중합체의 코팅 층을 다공성 금속 지지체 구조물의 시트 상에 침적시킴으로써 비대칭 구조물이 형성될 수 있다. 또 다른 예로서, 금속 입자 및 중합체 결합제의 혼합물은 캐스팅되어 목적하는 형상, 예컨대 중공 섬유 형상을 갖는 구조물을 형성할 수 있다. 다공성 금속 구조물을 형성하기 위한 소성 / 소결 후에, 중합체의 코팅 층이 다공성 금속 구조물의 표면에 추가되어 비대칭 막 구조물의 형성을 가능하게 할 수 있다.

[0043] 적합한 금속 입자는 스테인레스 스틸, 니켈, 크롬, 구리, 은, 금, 백금, 팔라듐 및 그의 조합을 포함하고/거나 그로 구성되는 금속 입자를 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 금속 입자는 약 2.0 μm 내지 약 5.0 μm의 평균 특징적 길이를 가질 수 있다. 타원형 또는 난형과 같은 형상을 포함한, 대략적으로 구형인 형상을 갖는 입자의 경우에, 특징적 길이는 입자의 적어도 1개의 축을 따르는 입자의 길이에 상응할 수 있다. 그 예로는 구체의 직경 또는 타원의 장축을 따르는 길이를 포함할 수 있다. 불규칙적인 형상을 갖고/거나 원통형 유형 형상 (1개의 축이 또 다른 축보다 실질적으로 더 큼)을 갖는 입자의 경우에, 특징적 길이는 입자의 임의의 배향과 연관된 최대 길이에 상응할 수 있다. 입자의 특징적 길이는 생성된 다공성 금속 다공성 지지체에서의 세공 크기에 영향을 미칠 수 있음을 유의한다.

[0044] 중합체는 금속 입자를 위한 적합한 결합제일 수 있다. 적합한 결합제의 예는 상기 기재된 바와 같은 부분적으로 플루오린화된 중합체를 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 결합제에 대한 금속 입자의 양은 금속 입자 및 결합제의 혼합물의 압출을 가능하게 하는 임의의 편리한 양일 수 있다. 다양한 측면에서, 혼합물 중의 금속 대 결합제의 부피비 및/또는 중량비는 약 0.5 (금속보다 결합제가 더 많음) 내지 약 5일 수 있다. 금속 및 결합제의 혼합물은 전구 조성물에 상응할 수 있다.

[0045] 중공 섬유, 편평한 층 또는 시트, 또는 또 다른 압출 / 캐스팅된 구조물을 형성하기 위한 압출 또는 캐스팅 후에, 압출 / 캐스팅된 구조물은 적합한 조건 하에 소성 및/또는 소결되어 다공성 금속 (막) 구조물을 형성할 수 있다. 다공성 금속 구조물을 형성하기 위한 소결은 부분적 소결에 상응할 수 있다. 소성 동안, 전구 조성물의 중합체 (또는 다른 결합제) 분량은 제거될 수 있다. 결합제를 제거하는 동안 및/또는 그 후에, 소결이 금속 입자가 함께 유동하도록 수행되어 다공성 금속 구조물을 형성할 수 있다. 다공성 금속 막 구조물은 임의로 추가의 시간 동안 소결될 수 있다. 이어서, 생성된 다공성 금속 구조물은 선택적 층의 후속 침적 / 형성 동안 실질적으로 변화 없는 형태로 남아있을 수 있다. 다공성 금속 구조물은 최종 이중 층 막 구조물의 제2 또는 구조적 지지체 층에 상응할 수 있다. 소성 및/또는 소결 후에, 다공성 금속 구조물은 약 0.5 내지 약 5.0 μm의 평균 세공 크기를 가질 수 있다. 소성 및/또는 소결 후에, 다공성 금속 막 구조물은 제2 또는 구조적 지지체 층에 대해 상기 확인된 다른 특성을 가질 수 있다.

[0046] 압출 / 캐스팅된 구조물의 소성 및/또는 소결은 중합체 또는 다른 결합제의 분해를 위한 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 소성 및/또는 소결을 위한 온도는 또한 연속적 막 구조물 (즉, 다공성 금속 막 구조물)을 형성하기 위한 금속 입자의 소결을 위해서도 적합할 수 있다. 일부 측면에서, 소성 및 소결은 압출 /캐스팅된 구조물의 가열을 위한 단일 온도 프로그램 또는 프로파일에 따라 수행될 수 있다. 이러한 측면에서, 소결은 중합체 / 결합제 분해를 위한 소성 및 금속 입자의 소결을 둘 다 지칭하는 것으로 사용될 수 있다.

[0047] 별개의 소성 및 소결 공정이 수행되는 측면에서, 소성 온도는 약 400℃ 내지 약 800℃ 또는 약 450℃ 내지 약 700℃일 수 있다. 소성은 중합체 또는 다른 결합제의 분해를 촉진할 수 있는 산소-함유 분위기 중에서 수행될 수 있다. 소성은 결합제의 분해 또는 다른 제거를 위해 적합한 편리한 시간 기간, 예컨대 약 10분 내지 약 10시간 또는 약 1시간 내지 약 8시간 동안 수행될 수 있다. 중합체 또는 다른 결합제의 제거 동안 및/또는 그 후에, 금속 입자는 소결되어 다공성 금속 구조물을 형성할 수 있다. 소결 조건은 약 800℃ 내지 약 1300℃ 또는 약 900℃ 내지 약 1200℃의 온도를 포함할 수 있다. 소결 분위기는 산소-함유 분위기 또는 불활성 분위기, 예컨대 질소 또는 영족 기체 분위기일 수 있다. 소결은 약 1시간 내지 약 24시간 동안 수행될 수 있다. 다공성 금속 막 구조물의 형성은 금속의 융점을 초과하는 소결 온도를 요구하지 않음을 유의한다. 임의로, 소결 조건은 소성 조건과 실질적으로 유사할 수 있다.

[0048] 압출 / 캐스팅된 구조물의 온도를 증가시키기 위한 한 옵션은 압출된 구조물의 온도를 소정의 온도 프로그램 또는 프로파일에 따라 증가시키는 것일 수 있다. 온도 프로그램은 일련의 프로그램 단계를 포함할 수 있다. 예로서, 압출된 층을 1100℃에서 소결시키기 위한 온도 프로그램은 50℃ 내지 200℃의 온도에서 약 5℃ / 분의 제1 온도 경사도로 시작할 수 있다. 이어서, 온도 경사도는 200℃ 내지 300℃에서 약 1℃ / 분으로 감소될 수 있

다. 이어서, 온도 경사도는 300℃ 내지 400℃에서 약 5℃ / 분으로 증가될 수 있다. 이어서, 온도 경사도는 400℃ 내지 600℃에서 약 1℃ / 분으로 감소될 수 있다. 이어서, 온도 경사도는 600℃ 내지 1100℃에서 약 5℃로 증가될 수 있다. 약 1100℃의 온도가 달성되면, 이어서 온도는 목적하는 시간 기간, 예컨대 약 60분 동안 유지될 수 있다. 물론, 경사도, 경사도를 변화시키는 온도, 최종 온도 및/또는 최종 온도에서의 시간 길이의 다른 조합이 사용될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 1개 이상의 추가의 온도 정체기 (즉, 약 0℃ / 분의 경사도)가 또한 최종 온도를 달성하기 전에 포함될 수 있다. 이러한 정체기는 편리한 또는 목적하는 시간 길이 동안 유지될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 온도 프로그램의 최종 온도는 온도 프로그램에서 이전에 달성된 온도보다 더 낮을 수 있다.

[0049] 다공성 금속 구조물을 형성한 후에, 다공성 금속 구조물 상에 중합체 층이, 예컨대 침적에 의해 형성될 수 있다. 침적된 중합체 층은 이중 층 막 구조물을 위한 선택적 층이 될 수 있다. 어떠한 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 다공성 금속 구조물이 구조적으로 및 화학적으로 안정한 지지체 층을 제공할 수 있기 때문에, 선택적 층을 형성하기 위한 조건은 덜 가혹할 수 있는 것으로 생각된다. 추가적으로, 지지체 층으로부터의 지지는 선택적 층의 형성 동안 구조적 완전성을 유지하는데 있어서 선택적 층을 잠재적으로 도울 수 있다. 이들 특색은 상기 기재된 바와 같은 이중 층 중공 섬유 구조물의 직접적 형성에 적합하지 않을 수 있는 중합체를 사용하여 선택적 층을 형성하는 것을 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 물질 예컨대 매트리미드® 중합체가 다공성 금속 지지체 층 상에 선택적 층을 형성하는데 적합할 수 있다. 다공성 금속 구조물이 미리 소성되기 때문에, 다공성 금속 구조물은 탄소 막 세공 네트워크의 형성 동안 선택적 중합체 층을 위한 지지체를 제공할 수 있다. 예를 들어, 비대칭 중공 섬유 구조물의 형성에서의 하나의 잠재적 어려움은 선택적 층이 중공 섬유 구조물의 최종 어닐링 / 열분해 전에 가소화되고 붕괴될 수 있는 것일 수 있다. 가교는 이러한 결과를 피하는데 도움이 될 수 있지만, 가교 후에 적합한 선택적 층을 형성하는 중합체의 사용이 요구되는 것은 형성될 수 있는 선택적 층의 유형을 제한할 수 있다. 다공성 금속 막 지지체를 사용하는 것은 탄소 막을 형성하기 위한 선택적 층의 어닐링 / 열분해 동안, 선택적 층으로서 작용할 정도로 적합하게 얇게 남아있으면서 선택적 (중합체) 층이 가소화되고 붕괴되도록 할 수 있다. 이는 비-가교된 중합체가 안정한 세공 네트워크를 갖는 탄소 막 구조물을 형성할 수 있기만 하면, 가교되지 않은 중합체의 선택적 층에서의 사용을 가능하게 할 수 있다.

[0050] 매트리미드® 중합체를 사용하여 세공 네트워크의 대략적으로 3 - 4 옹스트롬의 크기를 갖는 선택적 층을 형성할 수 있다. 선택적 층을 형성하기 위한 적합한 중합체의 다른 예는 폴리이미드 중합체 (예컨대 시바 스페셜티 케미칼스로부터 입수가능한 매트리미드® 5218), 폴리아미드-이미드 중합체 (예컨대 솔베이 스페셜티 폴리머스로부터 입수가능한 톨론® 중합체), 폴리에테르이미드 중합체 (예컨대 사빅으로부터 입수가능한 울템® 수지) 및 부분적으로 또는 완전히 플루오린화된 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 중합체 (또는 공중합체), 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함할 수 있으나 이에 재한되지는 않는다. 보다 일반적으로, 적합한 중합체는 유리질 중합체, 높은 고유 미세다공성을 갖는 중합체 및/또는 가교된 중합체가 열분해 조건에 노출될 때 다공성 탄소 구조물을 형성하는 것으로 공지된 중합체를 포함할 수 있다.

[0051] 중합체 층을 다공성 금속 구조물 상에 침적시키기 위한 한 옵션은 딥 코팅 공정을 사용하는 것일 수 있다. 다공성 금속 구조물은 선택적 층을 위한 목적하는 중합체를 함유하는 중합체 용액에 침지될 수 있다. 이어서, 다공성 금속 구조물은 다공성 금속 막 구조물 상에 목적하는 두께의 코팅 층의 형성을 가능하게 하는 편리한 속도로 취출될 수 있다. 일부 측면에서, 딥 코팅을 위한 편리한 인상 속도는 약 1 cm/초 내지 약 10 cm/초에 상응할 수 있다. 예로서, 중공 섬유에 상응하는 다공성 금속 구조물은 딥 코팅에 의해 중공 섬유의 외부에 침적된 중합체 층을 가질 수 있다. 중공 섬유의 단부는 실링된 단부에 상응할 수 있다. 실링된 단부는 임의의 편리한 방법, 예컨대 단부를 에폭시 또는 다른 실링 물질로 물리적으로 실링함으로써 형성될 수 있다. 중공 섬유는 코팅 층이 중공 섬유의 외부에 형성되도록 실링된 단부부터 시작하여 중합체 용액에 담궈질 수 있다.

[0052] 다공성 금속 구조물 상에 형성된 코팅 층은 이어서 건조 및/또는 열분해되어 선택적 층을 형성할 수 있다. 건조는 용매가 약 100℃ 이하의 온도에서 및 임의로 약 100 kPa-a 미만의 압력에서 코팅 층으로부터 제거되는 임의적인 초기 공정에 상응할 수 있다. 열분해는 막 구조물을 불활성 분위기, 예컨대 질소 및/또는 영족 기체 (예를 들어 아르곤)를 포함하는 분위기 중에서 가열함으로써 수행될 수 있다. 분위기는 감소된 또는 최소화된 산소 함량, 예컨대 50 vppm 미만 또는 10 vppm 미만을 가질 수 있다. 열분해 동안, 막 구조물은 표적 온도가 달성될 때까지 목적하는 가열 프로파일에 따라 불활성 분위기 중에서 가열될 수 있다. 열분해를 위한 표적 온도는 400℃ 내지 650℃일 수 있다. 예를 들어, 열분해 온도는 적어도 약 400℃ 또는 적어도 약 450℃ 또는 적어도 500℃ 또는 적어도 550℃, 및/또는 약 650℃ 이하 또는 약 600℃ 이하일 수 있다. 표적 온도는 소정의 시간 기간, 예컨대 0.5시간 내지 5시간 동안 유지될 수 있다. 표적 온도를 달성하기 위한 가열 프로파일은 임의의

의 편리한 프로파일일 수 있다. 임의로, 가열 프로파일은 다수의 가열 속도를 포함할 수 있다. 예를 들어, 초기 온도 경사는 10℃/분과 같이 보다 빠른 속도일 수 있으며, 상기 온도 경사는 열분해 오븐 내의 온도가 표적 온도에 접근함에 따라 1개 이상의 보다 낮은 값으로 감소된다. 일반적으로, 온도 경사도는 목적하는 프로파일의 성질에 따라, 필요한 만큼 많은 온도 경사도로서 0.1℃/분 내지 25℃/분의 범위일 수 있다. 임의로, 가열 프로파일은 소정의 시간 기간 동안 표적 열분해 온도 이외의 1개 이상의 온도를 유지할 수 있다.

[0053] 예로서, 500℃에서의 열분해를 위한 온도 프로그램은 50℃ 내지 250℃의 온도에서 약 10℃ / 분의 제1 온도 경사도로 시작할 수 있다. 이어서, 온도 경사도는 200℃ 내지 485℃에서 약 4℃ / 분으로 감소될 수 있다. 이어서, 온도 경사도는 485℃ 내지 500℃에서 약 0.2℃ / 분으로 추가로 감소될 수 있다. 약 500℃의 온도가 달성되면, 이어서 온도는 목적하는 시간 기간, 예컨대 약 120분 동안 유지될 수 있다. 물론, 경사도, 경사도를 변화시키는 온도, 최종 온도 및/또는 최종 온도에서의 시간 길이의 다른 조합이 사용될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 1개 이상의 추가의 온도 정체기 (즉, 약 0℃ / 분의 경사도)가 또한 최종 온도를 달성하기 전에 포함될 수 있다. 이러한 정체기는 편리한 또는 목적하는 시간 길이 동안 유지될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 온도 프로그램의 최종 온도는 온도 프로그램에서 이전에 달성된 온도보다 더 낮을 수 있다.

[0054] 코팅 층의 열분해는 비대칭 막 구조물의 형성을 야기할 수 있다. 비대칭 막 구조물은 메소세공 결함을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 메소세공 결함과 관련하여 비대칭 막 구조물을 특징화하기 위한 한 옵션은 일정한 압력 기체 투과 시스템에서 He 및 N_2의 상대 투과율을 결정하는 것일 수 있다. 예를 들어, 단일 구성성분 기체 상 투과 데이터를 약 100 psia (~700 kPa-a)의 막 상류 압력 및 약 35℃의 온도에서 수집할 수 있다. 이어서, 단일 구성성분 기체 상 투과율을 2종의 상이한 구성성분, 예컨대 He 및 N_2에 대해 결정할 수 있다. 이어서, He 투과율 대 N_2 투과율의 비를 약 3.7의, 낮은 압력에서 거대 세공을 통과하는 He / N_2 투과에 대한 크누센 선택성과 비교할 수 있다. 다양한 측면에서, 비대칭 막 구조물에 대한 He 대 N_2의 투과율 비는 적어도 약 8.0 또는 적어도 약 10 또는 적어도 약 12, 예컨대 최대 약 100 또는 그 초과일 수 있다.

[0055] 비대칭 막 구조물을 특징화하기 위한 또 다른 옵션은 단일 구성성분 액체 상 투과에 기반한 것일 수 있다. 예를 들어, 비대칭 막 구조물을 투과를 위한 관심 액체에 침지시키고/거나 그로 충전할 수 있다. 이어서, 비대칭 막 구조물의 선택적 층 측에서 액체를 사용하여 일정한 압력에서 가압할 수 있다. 가압 동안의 막 파단의 가능성을 감소시키거나 또는 최소화하기 위해, 가압 동안에, 가압 속도를 역치 값 미만으로, 예컨대 약 200 kPa / 분 미만으로 제한하는 것이 바람직할 수 있다. 이어서, 소정의 압력에서의 정상 상태 플럭스를 시간 경과에 따라 측정하여 액체에 대한 액체 상 투과율을 결정할 수 있다.

[0056] 예로서, 스테인레스 스틸 다공성 섬유 기재를 위한 전구 구조물 (금속 입자와 결합제)은 상기 기재된 바와 같이 압출될 수 있다. 압출은 구조물을 모세관 석영 튜빙을 통해 통과 / 압출시켜 직선형 스테인레스 스틸 기재를 수득하는 것을 포함할 수 있다. 전구 구조물은 ~ 30분 동안 ~ 600℃에서 소성되어, 산화를 최소화하면서 탄소를 중합체 결합제로부터 제거할 수 있다. 보다 일반적으로, 소성을 수행하기 위한 전체 온도 프로파일은 스테인레스 스틸 구조물 (길이 및 직경)의 전반적인 수축이 약 65%이도록 선택될 수 있다. 생성된 스테인레스 스틸 기재는 이어서 상기 기재된 바와 같이 딥 코팅될 수 있다. 딥 코팅 전에, 기재는 비-극성 (중성) 용매로 예비-침지될 수 있다. 딥 코팅 용액은, 예를 들어, 약 70 중량%의 용매, 예컨대 테트라히드로푸란 중에 약 18 중량%의 PVDF를 함유하는 용액에 상응할 수 있다. 딥 코팅은 승온, 예컨대 50℃ 내지 100℃에서 수행될 수 있다. 딥 코팅 후에, 물 세척이 유사한 승온에서 수행될 수 있다. 기재 상에 형성된 PVDF 층은 이어서 상기 기재된 바와 같이 가교될 수 있다. 구조물을 가교 환경으로부터 제거한 후에, 구조물을 따뜻한 탈이온수로 다수회 플러싱하여 과량의 염기를 제거함으로써 구조물이 세척될 수 있다. 이는 스테인레스 스틸 기재의 산성 환경에의 노출을 피할 수 있다. 최종적으로, 가교된 중합체 구조물은 상기 기재된 바와 같이 열분해 조건에 노출되어 비대칭 막 구조물을 형성할 수 있으며, 여기서 선택적 층은 열분해 동안 형성된 탄소 막에 상응하고, 기재 또는 지지체 층은 스테인레스 스틸 층 또는 구조물에 상응한다.

[0057] 탄화수소 역삼투

[0058] 본원에 기재된 바와 같은 비대칭 막은 탄화수소 역삼투에 기반한 막 분리를 수행하는데 사용될 수 있다. 탄화수소 역삼투는 일반적으로 적어도 2종의 탄화수소 또는 탄화수소성 구성성분을 함유하는 탄화수소 액체에 대해 분리가 수행되는 선택적 막 분리를 지칭한다. 탄화수소성 구성성분은 헤테로원자, 예컨대 산소 또는 질소를 또한 함유할 수 있는, 탄소 및 수소를 함유하는 화합물을 지칭한다. 일부 측면에서, 탄화수소성 화합물은 대략적으로 같은 개수까지 탄소 및 헤테로원자 (즉, 탄소 또는 수소와 상이한 원자)를 갖는 화합물을 포함하는 것으로

정의된다. 대략적으로 같은 개수의 탄소 및 헤테로원자를 갖는 탄화수소성 화합물의 예는 당 및/또는 다른 탄수화물을 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 일부 대안적 측면에서, 역삼투 또는 정삼투 분리에서 구성성분으로서 사용되는 탄화수소성 화합물은 탄소보다 더 적은 헤테로원자를 갖는 탄화수소성 화합물로 제한될 수 있다.

[0059] 공정은 분리되는 탄화수소 또는 탄화수소성 구성성분이 공급물 및 투과물 둘 다에서 액체 상이도록 실행된다. 본 논의에서, 역삼투 공정은 막의 길이를 따라 적어도 1개의 위치에 대해, 분리되는 탄화수소 분자 (및/또는 탄화수소성 분자)가 공급물 및 투과물 둘 다에서 액체 상이도록 하는 공정으로서 정의된다. 일부 측면에서, 공급물 중에 다른 구성성분이 존재할 수 있으며, 이들은 농도, 온도 및 압력에 따라 공급물에서든 또는 투과물에서든 2상 액체 / 기체 혼합물을 생성할 수 있다. 탄화수소 또는 탄화수소성이 아닌, 존재할 수 있는 기체상 분자종의 예는 수소, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 황화수소를 포함한다. 다른 경질 탄화수소 구성성분 예컨대 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판 또는 부탄은 압력, 온도 및 농도에 따라 공급물에서든 또는 투과물에서든 2상 액체 / 기체 혼합물을 생성할 수 있다. 존재할 수 있는 또 다른 비-탄화수소는 물 또는 수증기이다.

[0060] 상호연결된 무정형 세공 네트워크의 성질에 기반하여, 세공 네트워크의 최소 중앙 세공 크기를 갖는 실질적 세공 크기 피크는 선택적 층을 통해 통과할 수 있는 화합물의 유효 크기를 결정할 수 있다. 세공 네트워크의 최소 중앙 세공 크기보다 작은 분자 크기를 갖는 제1 구성성분은 막 구조물의 선택적 층을 통해 선택적으로 통과할 수 있고, 반면 최소 중앙 세공 크기보다 큰 분자 크기를 갖는 제2 구성성분은 감소된 또는 최소화된 양으로 선택적 층을 통해 통과할 수 있다.

[0061] 탄화수소 역삼투에서, 제1 탄화수소 (또는 탄화수소성) 구성성분은 분자 크기 차이에 기반하여 제2 탄화수소 (또는 탄화수소성) 구성성분으로부터 분리된다. 어떠한 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 상호연결된 무정형 세공 네트워크의 성질에 기반하여, 투과성 종은 네트워크를 통과하는 다수의 확산 경로를 가지므로, 보다 빠른/보다 작은 확산성 분자가 보다 느린/보다 큰 확산성 분자를 보다 거대한 세공을 통해 또는 연결된 대안적 경로를 통해 통과하도록 하는 것으로 생각된다. 이는 세공 채널이 보다 느리게 확산하는/보다 큰 분자에 의해 막히게 될 수 있는 결정질 세공 구조와 대조적이다. 이러한 대조는 세공에 투과성 종이 충분히 로딩되는 액체상 분리에서 특히 중요하다.

[0062] 역삼투 분리를 수행하기 위해, 막 구조물의 공급물 측에 대한 압력은 "삼투압", 또는 보다 고순도 용액이 물질을 막을 가로질러 보다 저순도 용액으로 전달하게 하는 경향이 있을 수 있는 추진력을 극복할 정도로 충분히 클 수 있다. 삼투압보다 낮은 압력에서, 막을 가로질러 전달되는 투과물의 양은 제한될 수 있다. 탄화수소 (또는 탄화수소성) 구성성분에 대한 삼투압은 구성성분의 성질 및 막으로의 공급물 중의 구성성분의 농도에 좌우될 수 있다. 삼투압을 극복하기 위한 적합한 공급물 압력의 예는 적어도 약 30 bar (3.0 MPa) 또는 적어도 약 35 bar (3.5 MPa) 또는 적어도 약 40 bar (4.0 MPa) 또는 적어도 약 50 bar (5.0 MPa), 및/또는 최대 약 200 bar (20 MPa) 이하 또는 약 170 bar (17 MPa) 이하 또는 약 150 bar (15 MPa) 이하일 수 있다.

[0063] 선택적 탄화수소 역삼투에서, 적어도 1종의 탄화수소 및/또는 탄화수소성 구성성분의 액체 상 몰 분율은 공급물에서보다 투과물에서 더 클 수 있다. 일부 측면에서, 액체 상에서의 이러한 구성성분의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 200% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 100% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 20% 내지 40%의 범위에 있을 때 투과물에서 75% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 40% 내지 60%의 범위에 있을 때 투과물에서 50% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 60% 내지 80%의 범위에 있을 때 투과물에서 20% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 80% 내지 90%의 범위에 있을 때 투과물에서 10% 더 클 수 있다. 바람직하게는, 액체 상에서의 이러한 구성성분의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 500% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 250% 더 클 수 있다.

[0064] 막 성능에 대한 또 다른 측정은 공급물 중의 한 쌍의 탄화수소 또는 탄화수소성 구성성분의 선택성일 수 있다. 2원 선택성은 막 모듈에서 유동해 나오는 투과물 중의 그의 몰 농도를 공급물 중의 농도로 나눈 비로서 정의된다. 한 쌍의 분자 A 및 B에 있어서, 분자는 하기와 같은 선택성이 1 이상이도록 선택될 수 있다:

[0065] 선택성 = [X_A (투과물)/ X_B (투과물)] / [X_A (공급물)/ X_B (공급물)]

[0066] 여기서 X_A (투과물)은 투과물 중의 A의 몰 분율이고, X_B (투과물)은 투과물 중의 B의 몰 분율이고, X_A (공급물)은 공급물 중의 A의 몰 분율이고, X_B (공급물)은 공급물 중의 B의 몰 분율이다. 역삼투 공정에서 막은 그

에 대한 선택성이 2 또는 5 또는 10 또는 20 또는 40 또는 100 초과인 적어도 한 쌍의 탄화수소 및/또는 탄화수소성 구성성분이 존재하도록 작동되는 것이 바람직하다. 이는 a) 분자 A 및 B를 분리할 수 있는 범위의 최소 중앙 세공 크기를 가지고, b) 낮은 결함 밀도를 가지며, c) 선택적 투과를 위한 열역학적 추진을 제공할 정도로 충분히 높은 막차압으로 작동될 수 있는 막을 사용하여 달성될 수 있다. 막차압은 적어도 약 10 bar 또는 적어도 약 20 bar 또는 적어도 약 50 bar 또는 적어도 약 100 bar일 수 있다. 임의로 그러나 바람직하게는, 막을 가로지르는 공급물의 유량은 선택적 분리가 합리적인 상업용 시간 규모로 발생할 정도로 충분히 빠를 수 있다.

[0067] 탄화수소 역삼투를 위해, 공급물은 투과물이 인출되는 압력보다 적어도 2 bar 더 큰 압력에서 막을 유동할 수 있다. 보다 바람직하게는, 공급물은 투과물 압력보다 적어도 5 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 10 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 50 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 100 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 200 bar 더 큰 압력에 있다. 막을 통해 선택적으로 수송되는 분자 종의 플럭스는 막차압 (공급물과 투과물 사이의 압력 차이)이 2 bar에서 5 bar로, 또는 2 bar에서 10 bar로, 또는 2 bar에서 20 bar로, 또는 2 bar에서 100 bar로 증가함에 따라 증가하는 것이 바람직하다.

[0068] 상기 나타내고 정의된 바와 같이, 역삼투 분리에서 분리되는 탄화수소 및/또는 탄화수소성 종은 막의 길이를 따라 적어도 1개의 포인트에 대해 막의 공급물 및 투과물 측 둘 다에서 액체 상이다. 하나의 작업 방식에서, 분리되는 탄화수소 또는 탄화수소성 종은 막 모듈에 도입되는 공급물의 액체 상이고, 분리되는 종 중 적어도 1종은 우세하게 막 모듈에서 인출되어 나오는 투과물의 액체 상이다. 투과물의 압력은 탄화수소 종이 막의 투과물 측을 따라 적어도 1개의 포인트에 대해 액체 상이도록 하기에 충분할 수 있다. 투과물 압력은 0.25 bara 이상일 수 있다. 하나의 작업 방식에서, 투과물 압력은 1 내지 5 bara의 범위에 있을 수 있으며, 이는 막의 투과물 측에서의 진공에 대한 필요성을 감소시키거나, 최소화하거나 또는 제거할 수 있다.

[0069] 다양한 측면에서, 탄화수소 역삼투 분리를 위한 온도는 약 0℃ 내지 약 300℃의 임의의 편리한 온도일 수 있다. 주어진 분리를 위한 온도는 투과물 구성성분의 성질 및 보유물의 성질에 좌우될 수 있다. 측면에 따라, 분리 온도는 약 0℃ 내지 약 100℃ 또는 약 50℃ 내지 약 150℃ 또는 약 100℃ 내지 약 200℃ 또는 약 150℃ 내지 약 250℃ 또는 약 200℃ 내지 약 300℃일 수 있다. 대안적으로, 분리 온도는 적어도 약 0℃ 또는 적어도 약 25℃ 또는 적어도 약 50℃ 또는 적어도 약 75℃ 또는 적어도 약 100℃ 또는 적어도 약 125℃ 또는 적어도 약 150℃ 또는 적어도 약 175℃ 또는 적어도 약 200℃, 및/또는 약 300℃ 이하 또는 약 275℃ 이하 또는 약 250℃ 이하 또는 약 225℃ 이하 또는 약 200℃ 이하 또는 약 175℃ 이하 또는 약 150℃ 이하 또는 약 125℃ 이하 또는 약 100℃ 이하일 수 있다.

[0070] 상기 기재된 바와 같이, 막 구조물의 무정형 세공 네트워크는 역삼투 조건 하에서의 분리를 가능하게 할 수 있다. 막 구조물에 대한 또 다른 고려사항은 역삼투 조건 하에 막 구조물의 완전성을 유지하는데 충분한 구조적 안정성을 제공하는 것일 수 있다. 막 구조물을 위한 구조적 지지의 적어도 일부는 제2 다공성 층에 의해 제공될 수 있다. 임의로, 추가의 지지는 막 구조물을 지지하거나 또는 패키징하기 위한 추가의 비-막 물질을 사용함으로써 제공될 수 있다.

[0071] 추가의 구조적 완전성을 제공하기 위한 또 다른 옵션은 중공 섬유 막 구조물을 사용하는 것일 수 있다. 중공 섬유 막 구조물의 환상 성질은 막 구조물이 자기-지지되도록 할 수 있다. 한 구성예에서, 복수의 중공 섬유 막 구조물은 분리 볼륨에 위치될 수 있다. 분리를 위한 공급물은 볼륨 내로 도입될 수 있다. 막 분리로부터의 투과물은 중공 섬유 막의 중공 보어에 들어갈 수 있다. 중공 섬유의 보어 내의 투과물은 이어서 분리 볼륨 밖으로 수송될 수 있다.

[0072] 물 역삼투 분리 및 무기 구성성분을 수반하는 다른 분리

[0073] 본원에 기재된 바와 같은 비대칭 막은 삼투, 예컨대 물 역삼투 또는 물 정삼투에 기반한 막 분리를 수행하는데 사용될 수 있다. 물 역삼투 및/또는 정삼투는 일반적으로 물에 추가하여 적어도 1종의 구성성분을 함유하는 수성 (액체) 혼합물에 대해 분리가 수행되는 선택적 막 분리를 지칭한다. 추가의 구성성분은 이온성 구성성분, 산성 구성성분 및/또는 탄화수소성 구성성분에 상응할 수 있다. 본 발명의 막은 중합체성 막과 비교하여 증진된 화학적 안정성을 갖기 때문에, 또한 잠재적으로 수행될 수 있는 다양한 수성 분리가 존재한다.

[0074] 일부 분리에서, 물은 이온성 구성성분의 보다 큰 "순 이온 직경"에 기반하여 물에 용해된 이온성 구성성분으로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 물 역삼투는 염수, 기수 및/또는 염소 함유 물로부터 식수를 생산하는데 사용될 수 있다. 이는 물 분자의 유효 직경이 나트륨 이온 또는 클로라이드 이온보다 더 큰 것처럼 보일 수 있기 때문에, 처음에는 놀라워 보일 수 있다. 그러나, 수용액 중의 이온성 종은 전형적으로 단독 이온으로서, 예컨

대 단일 Na^+ 또는 Cl^- 이온의 형태로 막을 가로질러 수송될 수 없다. 대신에, 수용액 중의 이온성 종은 전형적으로 이온 전하를 안정화시키기 위해 이온과 배위된 추가의 물 분자를 상당수 가질 수 있다. 이온을 안정화시키는 배위된 물 분자와 함께 이온은 수화된 이온이라 지칭될 수 있다. 수화된 이온이 막을 통해 통과하기 위해서는, 이온 및 이온을 안정화시키는 배위 물 분자가 둘 다 함께 통과되어야 할 수 있다. 수화된 이온의 유효 직경은 이온 자체의 크기보다 실질적으로 더 클 수 있다. 그 결과, 물은 개별 물 분자와 물-안정화된 이온 크기 사이의 크기 차이에 기반하여 역삼투에 의해 다양한 유형의 이온성 화합물로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 다양한 수화된 이온의 크기는 적어도 약 6.0 옹스트롬일 수 있으므로, 약 3.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬, 예컨대 적어도 약 3.5 옹스트롬 또는 적어도 약 4.0 옹스트롬 또는 적어도 약 4.5 옹스트롬 또는 적어도 약 5.0 옹스트롬, 및/또는 약 6.0 옹스트롬 이하 또는 약 5.5 옹스트롬 이하 또는 약 5.0 옹스트롬 이하 또는 약 4.5 옹스트롬 이하의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층이 역삼투 분리를 위해 적합할 수 있다. 특히, 다양한 유형의 수화된 이온으로부터의 물의 역삼투 분리는 약 3.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬 또는 약 4.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬 또는 약 3.5 옹스트롬 내지 약 5.5 옹스트롬의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층을 사용하여 수행될 수 있다. 유사한 유형의 선택적 층이 탄화수소 및/또는 탄화수소성 화합물로부터의 물의 분리를 가능하게 할 수 있다.

[0075] 염화나트륨으로부터의 물의 분리 이외에도, 역삼투 및/또는 정삼투는 보다 일반적으로 다양한 이온성 화합물 / 수화된 이온으로부터 물을 분리하는데 사용될 수 있다. 다른 예는 산 예컨대 황산, 질산, 염산, 유기 산 및/또는 다른 산으로부터의 물의 분리를 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 예는 물에서 해리되는 다양한 다른 유형의 염으로부터의 물의 분리에 상응할 수 있다. 다양한 유형의 산 / 염 / 다른 이온성 화합물로부터의 물의 분리는 물의 수송을 가능하게 할 정도로 충분히 크고 (예를 들어, 약 3.0 옹스트롬 초과), 산 / 염 / 다른 이온성 화합물 및/또는 수용액 중에서 산 / 염 / 다른 이온성 화합물에 의해 형성되는 상응하는 수화된 이온의 수송을 감소시키거나, 최소화하거나 또는 배제할 정도로 충분히 작은 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층을 사용하는 것에 기반할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 다양한 유형의 탄화수소 / 탄화수소성 화합물로부터의 물의 분리는 물의 수송을 가능하게 할 정도로 충분히 크고 (예를 들어, 약 3.0 옹스트롬 초과), 탄화수소 및/또는 탄화수소성 화합물의 수송을 감소시키거나, 최소화하거나 또는 배제할 정도로 충분히 작은 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층을 사용하는 것에 기반할 수 있다.

[0076] 역삼투 분리를 수행하기 위해, 막 구조물의 공급물 측에 대한 압력은 "삼투압", 또는 보다 고순도 용액이 물질을 막을 가로질러 보다 저순도 용액으로 전달하게 하는 경향이 있을 수 있는 추진력을 극복할 정도로 충분히 클 수 있다. 삼투압보다 낮은 압력에서, 막을 가로질러 전달되는 투과물의 양은 제한될 수 있다. 물에 대한 삼투압은 수용액 중의 이온성 화합물의 성질 및 농도에 좌우될 수 있으며, 보다 저농도의 이온성 화합물은 보다 낮은 삼투압에 상응한다. 예로서, 해수는 전형적으로 약 35 g/L 또는 약 3.5 중량%의 총 염 농도 (NaCl과 다른 염)를 가질 수 있다. 해수에 대한 삼투압은 전형적으로 약 20 barg (~2.0 MPag) 초과, 예를 들어 약 23 barg (~2.3 MPag) 내지 약 26 barg (~2.6 MPag)일 수 있다. 해수에 대해 물 역삼투 분리를 수행하기 위해서는, 삼투압보다 큰 압력, 예컨대 적어도 약 2.0 MPag 또는 적어도 약 2.6 MPag의 압력이 사용될 수 있다. 물 역삼투 동안 분리율은 분리 공정으로의 공급물 압력을 증가시킴으로써 증가될 수 있다. 편리한 공급물 압력은 삼투압의 대략적으로 2배인 압력일 수 있다. 따라서, 적어도 약 4.0 MPag 또는 적어도 약 4.5 MPag 또는 적어도 약 5.0 MPag의 공급물 압력이 적합할 수 있다.

[0077] 추가적으로 또는 대안적으로, 물 역삼투는 탄화수소 / 탄화수소성 화합물로부터 물을 분리하는데 사용될 수 있다. 일부 분리에서, 물은 물에 용해된 탄화수소 / 탄화수소성 구성성분의 보다 큰 분자 직경에 기반하여 분리될 수 있다. 일부 분리에서, 탄화수소 / 탄화수소성 구성성분은 용액의 대부분에 상응할 수 있으며, 분자 직경에 기반하여 분리되는 물을 소량 또는 미량 갖는다. 공정은 분리되는 물 / 탄화수소성 구성성분이 공급물 및 투과물 둘 다에서 액체 상이도록 실행될 수 있다.

[0078] 물 역삼투 분리를 위해 삼투압을 극복하기 위한 적합한 공급물 압력의 예는 공급물에 존재하는 다른 구성성분에 대한 물의 상대 농도에 좌우될 수 있다. 일부 측면에서, 대부분의 탄화수소 및/또는 탄화수소성 구성성분을 포함하는 공급물은 또한 물을 포함할 수 있다. 물의 양은 단지 미량, 예컨대 약 1 중량% 미만 또는 약 0.1 중량% 미만에 상응할 수 있거나, 또는 보다 다량의, 예컨대 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량% 또는 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량% 또는 약 1.0 중량% 내지 약 10 중량%의 물이 존재할 수 있다. 이러한 측면에서, 물 역삼투 분리는 보다 고농도의 1종 이상의 배제된 구성성분으로부터 상대적으로 소량의 물을 분리하는 것에 상응할 수 있다. 이는 실질적 삼투압을 유도할 수 있다. 분리가 발생하도록 하기 위해 삼투압보다 큰 공급물 압력을 갖기 위해, 공급물 압력은 또한 상승될 수 있다. 낮은 물 함량의 공급물의 물 역삼투 분리를 위해 삼투압을 극복하기 위한

적합한 공급물 압력의 예는 적어도 약 100 barg (~10 MPag) 또는 적어도 약 150 barg (~15 MPag) 또는 적어도 약 200 barg (~20 MPag) 또는 적어도 약 250 barg (~25 MPag), 및/또는 약 400 barg (~40 MPag) 이하 또는 약 350 barg (~35 MPag) 이하 또는 약 300 barg (~30 MPag) 이하 또는 약 250 barg (~25 MPag) 이하일 수 있다. 특히, 낮은 물 함량의 공급물의 물 역삼투 분리를 위한 공급물 압력은 약 10 MPag 내지 약 40 MPag 또는 약 10 MPag 내지 약 25 MPag 또는 약 20 MPag 내지 약 40 MPag일 수 있다.

[0079] 일부 측면에서, 대부분의 물을 포함하는 공급물은 또한 이온성 구성성분을 포함할 수 있고/거나 탄화수소 / 탄화수소성 구성성분은 또한 물을 포함할 수 있다. 물 이외의 구성성분의 농도는 단지 미량, 예컨대 약 1 중량% 미만 또는 약 0.1 중량% 미만에 상응할 수 있거나, 또는 보다 다량의, 예컨대 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량% 또는 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량% 또는 약 1.0 중량% 내지 약 10 중량%의 물 이외의 구성성분이 존재할 수 있다. 이러한 측면에서, 물 역삼투 분리는 물의 상대적으로 묽은 용액을 분리하여 훨씬 더 높은 물 농도를 갖는 투과물을 형성하는 것에 상응할 수 있다. 높은 물 함량의 공급물의 물 역삼투 분리를 위해 삼투압을 극복하기 위한 적합한 공급물 압력의 예는 적어도 약 10 barg (1.0 MPag) 또는 적어도 약 15 barg (~1.5 MPag) 또는 적어도 약 20 barg (~2.0 MPag) 또는 적어도 약 25 barg (~2.5 MPag) 또는 적어도 약 30 barg (3.0 MPag), 및/또는 최대 약 100 barg (~10 MPag) 이하 또는 약 70 barg (~7.0 MPag) 이하 또는 약 50 barg (~5.0 MPag) 이하일 수 있다. 특히, 물 역삼투 분리를 위한 공급물 압력은 약 10 barg (~1.0 MPag) 내지 약 100 barg (~10 MPag) 또는 약 15 barg (~1.5 MPag) 내지 약 70 barg (~7.0 MPag) 또는 약 10 barg (~1.0 MPag) 내지 약 50 barg (~5.0 MPag)일 수 있다.

[0080] 보다 일반적으로, 공급물의 물 역삼투 분리를 위해 삼투압을 극복하기 위한 적합한 공급물 압력의 예는 적어도 약 10 barg (1.0 MPag) 또는 적어도 약 15 barg (~1.5 MPag) 또는 적어도 약 20 barg (~2.0 MPag) 또는 적어도 약 25 barg (~2.5 MPag) 또는 적어도 약 30 barg (3.0 MPag) 또는 적어도 약 35 barg (3.5 MPag) 또는 적어도 약 40 barg (4.0 MPag) 또는 적어도 약 50 barg (5.0 MPag), 및/또는 최대 약 200 barg (20 MPag) 이하 또는 약 170 barg (17 MPag) 이하 또는 약 150 barg (15 MPag) 이하일 수 있다. 특히, 보다 일반적으로 물 역삼투 분리를 위한 공급물 압력은 약 15 barg (~1.5 MPag) 내지 약 200 barg (~20 MPag) 또는 약 40 barg (~4.0 MPag) 내지 약 200 barg (~20MPag) 또는 약 50 barg (~5.0 MPag) 내지 약 150 barg (~15 MPag)일 수 있다.

[0081] 물 역삼투에서, 물의 액체 상 몰 분율은 공급물에서보다 투과물에서 더 클 수 있다. 일부 측면에서, 액체 상에서의 물의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 200% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 100% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 20% 내지 40%의 범위에 있을 때 투과물에서 75% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 40% 내지 60%의 범위에 있을 때 투과물에서 50% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 60% 내지 80%의 범위에 있을 때 투과물에서 20% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 80% 내지 90%의 범위에 있을 때 투과물에서 10% 더 클 수 있다. 바람직하게는, 액체 상에서의 물의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 500% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 250% 더 클 수 있다.

[0082] 막 성능에 대한 또 다른 측정은 공급물 중의 다른 화합물(들)과 대비하여 물에 대한 막의 선택성일 수 있다. 다양한 측면에서, 역삼투 공정에서 막은 그에 대한 선택성이 적어도 2 또는 적어도 5 또는 적어도 10 또는 적어도 20 또는 적어도 40 또는 적어도 100인 적어도 1종의 수화된 이온 / 탄화수소성 화합물이 존재하도록 작동될 수 있다. 이는 a) 수화된 이온 / 탄화수소성 화합물로부터 물을 분리할 수 있는 범위의 세공 크기를 가지고, b) 낮은 결함 밀도를 가지며, c) 선택적 투과를 위한 열역학적 추진을 제공할 정도로 충분히 높은 막차압으로 작동될 수 있는 막을 사용하여 달성될 수 있다. 막차압은 적어도 약 10 barg (~1.0 MPag) 또는 적어도 약 20 barg (~2.0 MPag) 또는 적어도 약 50 barg (~5.0 MPag) 또는 적어도 약 100 barg (~10 MPag)일 수 있다. 임의로 그러나 바람직하게는, 막을 가로지르는 공급물의 유량은 선택적 분리가 합리적인 상업용 시간 규모로 발생할 정도로 충분히 빠를 수 있다.

[0083] 물 역삼투를 위해, 공급물은 투과물이 인출되는 압력보다 적어도 약 2 barg (~0.2 MPag) 더 큰 압력에서 막을 유동할 수 있다. 보다 바람직하게는, 공급물은 투과물 압력보다 적어도 약 5 barg (~0.5 MPag) 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 약 10 barg (~1.0 MPag) 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 약 50 barg (~5.0 MPag) 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 약 100 barg (~10 MPag) 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 200 barg (~20 MPag) 더 큰 압력에 있을 수 있다. 막을 통해 수송되는 물의 플럭스는 막차압 (공급물과 투과물 사이의 압력 차이)이 ~0.2 MPag에서 ~0.5 MPag로, 또는 ~0.2 MPag에서 ~1.0 MPag로, 또는 ~0.2

MPag에서 ~2.0 MPag로, 또는 ~0.2 MPag에서 ~10 MPag로 증가함에 따라 증가하는 것이 바람직하다.

[0084] 상기 나타내고 정의된 바와 같이, 역삼투 분리에서 분리되는 물은 막의 길이를 따라 적어도 1개의 포인트에 대해 막의 공급물 및 투과물 측 둘 다에서 액체 상일 수 있다. 투과물 압력은 0.25 bara (~25 kPa-a) 이상일 수 있다. 하나의 작업 방식에서, 투과물 압력은 1.0 내지 5.0 bara (~0.1 MPa-a 내지 ~0.5 MPa-a)의 범위에 있을 수 있으며, 이는 막의 투과물 측에서의 진공에 대한 필요성을 감소시키거나, 최소화하거나 또는 제거할 수 있다. 다양한 측면에서, 물 역삼투 분리를 위한 온도는 약 4℃ 내지 약 90℃의 임의의 편리한 온도일 수 있다.

[0085] 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 물 역삼투에 대해 상기 기재된 조건 및 고려사항을 또한 많은 경우에 정삼투에 기반한 분리에도 적용할 수 있음을 인식할 것이다.

[0086] 물 역삼투 (및/또는 정삼투)에 의해 촉진될 수 있는 분리의 예는 하기를 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다: i) 물 정제: 이는 염수, 기수 또는 염소 함유 물로부터 식수를 생산하는 것을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. ii) 수성 산으로부터의 물 제거에 의한 산의 농축. 그 예로는 황산의 농축이 있다. iii) 예컨대 생성된 탄화수소 전환 생성물의 순도를 개선시키기 위한, 부산물로서 물을 생성하는 탄화수소 전환 공정으로부터의 물 제거. iv) 예컨대 증류를 통해 달성될 수 있는 것보다 높은 알콜 순도를 가능하게 하기 위한, 알콜 / 물 분리. v) 예컨대 발효 및/또는 생물전환 생성물의 순도를 개선시키기 위한, 발효 또는 생물전환 공정으로부터 유래하는 생성물 스트림으로부터의 물 제거.

[0087] 추가적으로 또는 대안적으로, 탄화수소 및/또는 탄화수소성 화합물은 물과는 상이한 무기 화합물로부터 분리될 수 있다. 무기 화합물 (수화된 무기 이온 포함)로부터의 탄화수소 / 탄화수소성 화합물의 분리는 물의 존재 하에 발생할 수 있거나, 또는 분리 환경은 소량의 또는 미량의 물을 포함할 수 있거나, 또는 분리 환경은 무수일 수 있다. 본원에 기재된 바와 같은 무기 화합물은 다공성 막 또는 다른 다공성 분리 구조물을 사용하여 분리하기 위한 산, 염, 다른 이온성 화합물, 1개 이상의 리간드 (유기 및/또는 무기 리간드 포함)와 착물 형성한 금속, 및/또는 100 옹스트롬 이하의 유효 크기를 갖는 다른 화합물을 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 1개 이상의 리간드와 착물 형성한 금속의 예는 균질 촉매일 수 있다.

[0088] 무기 화합물로부터 탄화수소 / 탄화수소성 화합물을 분리하기 위한 온도는 탄화수소 역삼투 (및/또는 정삼투)에 대해 상기 기재된 바와 같은 조건에 상응할 수 있다. 탄화수소성 화합물 / 무기 화합물 역삼투 분리를 위한 적합한 공급물 압력의 예는 적어도 약 10 barg (1.0 MPag) 또는 적어도 약 15 barg (~1.5 MPag) 또는 적어도 약 20 barg (~2.0 MPag) 또는 적어도 약 25 barg (~2.5 MPag) 또는 적어도 약 30 barg (3.0 MPag) 또는 적어도 약 35 barg (3.5 MPag) 또는 적어도 약 40 barg (4.0 MPag) 또는 적어도 약 50 barg (5.0 MPag), 및/또는 최대 약 200 barg (20 MPag) 이하 또는 약 170 barg (17 MPag) 이하 또는 약 150 barg (15 MPag) 이하일 수 있다. 특히, 공급물 압력은 약 15 barg (~1.5 MPag) 내지 약 200 barg (~20 MPag) 또는 약 40 barg (~4.0 MPag) 내지 약 200 barg (~20MPag) 또는 약 50 barg (~5.0 MPag) 내지 약 150 barg (~15 MPag)일 수 있다. 분리는 화합물의 상대 분자 크기에 따라, 탄화수소성 화합물 또는 무기 화합물이 풍부화된 투과물을 생성하도록 수행될 수 있다.

[0089] 탄소 막 분리의 적용

[0090] 다양한 탄화수소 분리가 잠재적으로 본원에 기재된 바와 같은 탄화수소 역삼투 분리로서 수행될 수 있다. 잠재적 분리의 예는 하기를 포함하나 이에 제한되지는 않는다:

[0091] 1) o-크실렌 및 m-크실렌으로부터의 파라-크실렌의 분리. 하기 기재된 바와 같이, 파라-크실렌은 약 5.8 옹스트롬의 분자 직경을 가지고, 반면 o-크실렌 및 m-크실렌은 약 6.8 옹스트롬의 직경을 갖는다. 이들 분자 직경 값 사이의 최소 실질적 세공 크기, 예컨대 약 6.0 옹스트롬 내지 약 6.5 옹스트롬 또는 약 6.0 옹스트롬 내지 약 7.0 옹스트롬 또는 약 6.0 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층을 갖는 막이 이러한 유형의 분리를 위해 사용될 수 있다.

[0092] 2) 파라-디에틸벤젠으로부터의 파라-크실렌의 분리. 다른 C_8 화합물로부터의 파라-크실렌의 분리를 위한 모의 이동층 분리기에서, 파라-디에틸벤젠은 탈착 동안 층 내 파라-크실렌을 이탈시키는데 사용된다. 이러한 분리가 증류에 의해 수행될 수 있지만, 역삼투 분리는 파라-디에틸벤젠 탈착제로부터의 추가의 p-크실렌의 회수를 가능하게 할 수 있다. 파라-크실렌은 약 5.8 옹스트롬의 분자 직경을 가지고, 반면 파라-디에틸벤젠은 약 6.7 옹스트롬의 분자 직경을 갖는다. 이들 분자 직경 값 사이의 최소 실질적 세공 크기, 예컨대 약 6.0 옹스트롬 내지 약 7.0 옹스트롬 (또는 약 6.0 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬)의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층을

갖는 막이 이러한 유형의 분리를 위해 사용될 수 있다.

[0093] 3) 분지형 파라핀 대 선형 파라핀 및 다중-분지형 파라핀으로부터의 단일-분지형 파라핀. 예를 들어, 2,2,4-트리메틸 펜탄 (상대적으로 옥탄 값이 높은 화합물)이 이소부탄 또는 다른 탄화수소 스트림으로부터 분리될 수 있다. 2,2,4-트리메틸 펜탄은 알킬화된 가솔린을 생산하기 위한 알킬화 반응으로부터의 목적 생성물에 상응할 수 있다. 반응을 추진하기 위해, 알킬화 반응은 종종 과량의 이소부탄을 사용하여 수행될 수 있다. 알킬화 반응물로부터 2,2,4-트리메틸 펜탄 및/또는 다른 목적하는 알킬화된 가솔린 생성물을 분리하기 위한 통상적인 방법은 에너지 집약적인 증류 칼럼을 수반할 수 있다. 대신에, 본원에 기재된 바와 같은 막 분리는 분자 직경에 기반한 알킬화 반응물로부터의 알킬화된 가솔린 생성물의 분리를 가능하게 할 수 있다. 또 다른 예로서, 이소부탄은 파라핀 또는 올레핀 함유 스트림으로부터 분리될 수 있다. 선형 파라핀으로부터의 분지형, 또는 다중-분지형 파라핀으로부터의 단일-분지형의 분리를 위한 막은 화합물의 상대 크기에 기반하여 선택될 수 있다. 잠재적 분리의 예로서, 2,2,4-트리메틸 펜탄은 약 6.3 옹스트롬의 분자 직경을 갖는다. 이소부탄은 약 4.9 옹스트롬의 분자 직경을 갖는다. 여러 작은 n-파라핀, 예컨대 n-헵탄 및 n-부탄은 약 4.3 옹스트롬의 분자 직경을 가질 수 있다. 이소부탄으로부터의 2,2,4-트리메틸 펜탄의 분리를 위해, 대략적으로 이들 분자 직경 값 사이의 최소 실질적 세공 크기, 예컨대 약 5.1 옹스트롬 내지 약 6.6 옹스트롬 (또는 약 5.1 옹스트롬 내지 약 6.4 옹스트롬)의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층이 적합할 수 있다. 작은 n-파라핀 예컨대 n-부탄으로부터의 분지형 파라핀 예컨대 이소부탄의 분리를 위해, 약 4.5 옹스트롬 내지 약 5.2 옹스트롬 (또는 약 4.5 옹스트롬 내지 약 5.0 옹스트롬)의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층이 적합할 수 있다.

[0094] 4) 톨루엔으로부터의 n-헵탄 (또는 다른 C_4 - C_{10} n-파라핀)의 분리. 작은 n-파라핀 (C_4 - C_{10})의 옥탄 값은 다른 유사한 크기의 탄화수소, 예컨대 톨루엔과 비교하여 상대적으로 낮을 수 있다. 단일 고리 방향족 구조체 예컨대 톨루엔은 종종 약 5.8 옹스트롬 이상의 분자 직경을 가질 수 있다. 따라서, 약 4.5 옹스트롬 내지 약 6.1 옹스트롬 (또는 약 4.5 옹스트롬 내지 약 5.9 옹스트롬)의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층이 다양한 단일 고리 방향족으로부터 작은 n-파라핀을 분리하는데 적합할 수 있다.

[0095] 5) C_{10} - C_{20} 파라핀 또는 올레핀으로부터의 C_4 - C_8 파라핀 또는 올레핀의 분리. 보다 큰 탄화수소는 상대적으로 직쇄가 아닌 다른 입체형태로 주로 존재하기 때문에, 지방족 탄화수소의 쇄 길이가 증가함에 따라, 분자 크기는 증가하기 시작한다.

[0096] 6) 다양한 가솔린 구성성분으로부터의 에탄올. 에탄올이 헤테로원자 (산소)를 함유하더라도, 이는 본원에 기재된 역삼투 방법에 따라 분리될 수 있는 탄화수소성 화합물이다. 연료로서 사용되는 경우에, 에탄올은 상대적으로 고옥탄 구성성분에 상응할 수 있다. 다른 가솔린 구성성분으로부터 에탄올을 분리하는 것은 가솔린의 고옥탄 분량의 선택적 분리를 가능하게 할 수 있다. 이는, 예를 들어, 고 압축비 엔진에 요구 시 전달될 수 있는 보다 고옥탄 연료의 저장소의 형성을 가능하게 할 수 있다. 에탄올은 약 4.5 옹스트롬의 분자 직경을 갖는다. 에탄올은 보다 크고, 보다 낮은 옥탄 값의 구성성분 (예컨대 단일 고리 방향족)으로부터 약 4.7 옹스트롬 내지 약 6.1 옹스트롬 (또는 약 4.7 옹스트롬 내지 약 5.9 옹스트롬)의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층을 사용하여 분리될 수 있다. 이러한 유형의 분리 동안, 가솔린의 일부 다른, 작은 분자 직경의 구성성분이 또한 에탄올과 함께 분리될 수 있다.

[0097] 7) 탄화수소 혼합물로부터의 분지형 올레핀의 분리. 이러한 유형의 분리에서, 분지형 올레핀은 보유물이고, 선형 파라핀 및/또는 선형 올레핀은 투과물로 유동한다.

[0098] 8) 올레핀/파라핀 혼합물의 분리. 선형 올레핀 / 파라핀 혼합물 예컨대 에탄/에틸렌 또는 프로판 / 프로필렌 또는 n-부탄/ n-부틸렌은 탄화수소 역삼투에 의해 분리될 수 있다. 분리에서의 선택성은 대략 0.5 옹스트롬인 분자의 동역학적 직경에서의 차이로부터 유래할 수 있다. 이들 혼합물은 충분한 압력 및 낮은 충분한 온도에 있을 수 있다. 3.2 내지 4.2 옹스트롬의 세공 크기를 갖는 막으로 선형 올레핀은 선형 파라핀보다 우선적으로 막을 통해 선택적으로 투과될 수 있다.

[0099] 9) 탄화수소 혼합물로부터의 케톤의 분리. 케톤은 산업적으로 생산되며, 용매, 중합체 전구체 및 약제로서의 용도를 갖는다. 일부 산업적으로 사용되고/거나 중요한 케톤은 아세톤, 메틸에틸 케톤 및 시클로헥사논이다. 산업적으로 가장 중요한 통상적인 생산 기술은 탄화수소의, 종종 산소를 이용한 산화를 수반한다. 예를 들어, 시클로헥사논은 시클로헥산의 호기성 산화에 의해 생산될 수 있다. 시클로헥사논을 형성한 후에, 시클로헥사논 생성물 (보다 큰 동역학적 직경)은 적합한 막을 사용하여 시클로헥산 (보다 작은 동역학적 직경)으로부터 분리될 수 있다. 또 다른 예로서, 아세톤은 벤젠의 프로필렌으로의 알킬화로부터 형성된 쿠멘의 공기-산화에 의해

제조될 수 있다. 일부 측면에서, 본원에 기재된 바와 같은 막 정형화 및 공정은 쿠멘보다 더 작은 프로필렌 및 벤젠을 투과시킴으로써 쿠멘 생성물을 정제할 수 있다. 크실렌 분리를 위해 적합한 막은 또한 프로필렌 및/또는 벤젠으로부터의 쿠멘의 분리에도 적합할 수 있다. 일부 측면에서, 쿠멘이 산화되어 아세톤을 형성하는 경우에, 아세톤은 본원에 기재된 바와 같은 막 및 공정을 사용하여 페놀 (쿠멘 산화의 다른 주요 생성물)로부터 분리될 수 있다.

[0100] 10) 균질 촉매로부터의 탄화수소 알콜, 유기 산 및 에스테르의 분리. 히드로포르밀화는 균질 촉매를 사용하는 공정의 한 예이다. 히드로포르밀화 반응은 일산화탄소 및 수소 (합성 가스)의 올레핀계 불포화를 함유하는 탄소 화합물과의 반응에 의한 산소화된 유기 화합물의 제조를 수반한다. 물 및 유기 가용성 로듐 착물이 히드로포르밀화를 위한 가장 효과적인 촉매에 속한다. 균질 촉매는 고도로 선택적이지만, 통상적으로 생성물 혼합물로부터의 균질 촉매의 분리와 연관된 문제 때문에 산업적 공정에서 제한적으로 사용된다. 예를 들어, 균질 로듐 촉매가 알켄으로부터 알데히드를 생산하는 히드로포르밀화 반응을 촉매하는데 사용될 수 있다. 라이게이션된 로듐 촉매 (예를 들어 트리페닐포스핀과 라이게이션된 로듐)는 선택적으로 선형 말단 알데히드를 생산할 수 있고, 이는 이어서 대략 12개의 탄소를 갖는 생분해성 세제를 생산하는데 사용될 수 있다. 히드로포르밀화가 부탄알을 생산하기 위해 프로펜에 대해 수행되는 경우에, 프로펜 및 부탄알의 비점은 증류가 촉매 열화의 양을 감소시키거나 또는 최소화하면서, 히드로포르밀화 생성물 혼합물로부터 균질 로듐 촉매를 분리하는데 사용될 수 있을 정도로 충분히 낮다. 그러나, 보다 큰 알켄의 경우에는, 생성물 혼합물로부터 균질 로듐 촉매를 분리하기 위해 연구된 증류, 상 평형 및 결정화 공정이 허용되지 않는 분량의 로듐 촉매를 비활성화시키거나 또는 생성물 중에 너무 많은 로듐이 손실되게 한다. 일부 측면에서, 본원에 기재된 바와 같은 막 및 공정은 이러한 어려움을 적어도 부분적으로 극복할 수 있다. 역삼투 또는 정삼투 양식으로 사용되는 경우에, 본원에 기재된 바와 같은 막은 히드로포르밀화 생성물로부터 로듐 촉매를 분리할 수 있다. 크실렌 분리를 위해 사용되는 것과 같거나 또는 2 옹스트롬 정도 더 작은 세공 크기를 갖는 막이 적절한 크기 배제 분리를 제공할 수 있다. 보다 일반적으로, 이러한 균질 촉매는 적어도 약 10 옹스트롬 또는 아마도 적어도 약 20 옹스트롬 또는 그 초과의 유효 분자 직경을 가질 수 있다. 그 결과, 히드로포르밀화 생성물보다 크지만 (예를 들어, 약 5.0 옹스트롬 초과), 약 10 옹스트롬보다 작은 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층이 반응 생성물로부터 균질 촉매를 분리하는데 적합할 수 있다. 분리 후에, 균질 촉매 (예컨대 로듐 착물에 상응하는 촉매)는 히드로포르밀화 반응기로 다시 재순환될 수 있다. 이는 통과마다 0.01% 미만의 촉매 손실을 가능하게 할 수 있다.

[0101] 11) 정제기 알킬화: 정제기 가공에서, 이소부탄은 산 촉매 예컨대 황산 또는 플루오린화수소산의 존재 하에 저분자량 알켄 (주로 프로펜 및 부텐의 혼합물)으로 알킬화될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 산 촉매는 고체 산 촉매의 형태일 수 있다. 반응 포인트에서의 높은 이소부탄 대 알켄 비는 부반응을 감소시키거나 또는 최소화할 수 있어, 보다 저옥탄 생성물을 생성할 수 있다. 분리 공정은 이소부탄의 공급물로의 재순환을 가능하게 함으로써, 반응 포인트에서의 높은 이소부탄 대 알켄 비의 제공을 촉진하는데 사용될 수 있다. 다양한 측면에서, 본원에 기재된 바와 같은 막은 분리 공정의 일부로서 사용되어, 정제기 스트림으로부터의 이소부탄을 공정을 위한 공급물로서 농축시키고/거나 알킬화 생성물 (예컨대 2,2,4 - 트리메틸 펜탄)로부터 이소부탄을 분리하고/거나 알킬화 유닛을 위한 공급물을 제공하기 위해 올레핀 함유 스트림으로부터 프로필렌 및 부탄을 분리할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 본원에 기재된 바와 같은 막(들)은 산 촉매의 분리 및 회수를 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 촉매로서 황산을 수반하는 공정의 경우에, 제1 막 분리가 수행되어, 알킬화 반응에 의해 형성된 보다 큰 탄화수소로부터 수화된 술페이트 이온 및/또는 황산을 분리할 수 있다. 이어서, 제2 막은 술페이트 이온 / 황산을 보유물에 보유하면서, 물 및 보다 작은 탄화수소가 투과물로 통과하도록 할 수 있는 최소 실질적 세공 크기를 갖는 선택적 층으로 사용될 수 있다. 이는 알킬화를 위한 촉매로서 작용하는데 충분한 농도를 갖는 회수된 산 생성물로 산 촉매의 회수를 가능하게 할 수 있다.

[0102] 12) IPA 제조: 이소프로필 알콜 (IPA) 생산을 위한 2가지의 주요 경로는 프로필렌의 수화를 수반한다. 경로 중 하나는 황산을 사용하는 간접적 프로필렌 수화이고, 반면 또 다른 경로는 프로필렌의 직접적 수화에 상응한다. 황산을 사용하는 간접적 프로필렌 수화는 저품질 (즉, 저순도) 프로필렌 공급물을 사용하여 수행될 수 있다. 프로필렌의 직접적 수화는 보다 고순도 프로필렌 공급물을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 수 있다. 프로필렌의 생산 후에, 상기 공정은 둘 다 물 및 다른 부산물(들)로부터 이소프로필 알콜을 분리하기 위한 어떠한 유형의 생성물 분리 공정을 요구할 수 있다. 증류를 사용하여 다른 반응 생성물로부터 이소프로필 알콜을 분리하는 것은 이소프로필 알콜 및 물이 공비혼합물을 형성하기 때문에 어려울 수 있다. 다양한 측면에서, 본원에 기재된 바와 같은 막(들)이 물 역삼투 분리를 통해 물로부터 이소프로필 알콜을 분리하기 위한 분리 공정에 사용될 수 있다. 간접적 공정을 수반하는 측면에서, 분리는 임의로 또한 황산을 재구성하고 생산 공정에서 그의 산 농도

를 제어하는데 사용될 수 있다.

[0103] 13) 메탄올 생산: 조 메탄올은 촉매적 반응 공정에서 합성가스 (CO, CO_2 및 수소의 혼합물)로부터 생산된다. 본원에 기재된 막 및 공정은 조 메탄올 생성물로부터 물을 제거하는 수단을 제공할 수 있다.

[0104] 14) 메틸메타크릴레이트 생산: 메틸메타크릴레이트 (MMA) 생산을 위한 상업용 경로 중 하나는 메타크롤레인의 직접적 산화성 에스테르화를 수반한다. 이러한 경로의 단순화된 화학 반응은 하기와 같다:

[0105] (1) $CH_2=C(CH_3)-CHO + CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + H_2O$

[0106] 식 (1)에서, 물이 부산물로서 생성된다. 본원에 기재된 막 / 분리 공정은 생성물 스트림으로부터 물을 제거하여 메틸메타크릴레이트 생성물을 정제하는데 사용될 수 있다. 이는, 막 분리 공정이 증류를 통해 물 및/메탄올로부터 반응 생성물을 분리할 필요성을 감소시키거나 또는 최소화할 수 있기 때문에 유익할 수 있다. 증류 공정은, 예를 들어, 형성될 수 있는 다양한 공비혼합물 때문에 메틸메타크릴레이트 생성물로부터 메탄올 및/또는 물을 분리하는데 어려움이 있을 수 있다. 또 다른 상업용 경로는 이소부틸렌 또는 tert-부틸 알콜의 공기를 이용한 2-단계 산화로 메타크릴산을 생산하는 것에 상응하는 직접적 산화 방법에 이어서, 메탄올을 이용한 에스테르화에 의해 MMA를 생산하는 것을 수반할 수 있다. 이러한 경로의 단순화된 화학은 하기와 같다:

[0107] (2) $CH_2=C-(CH_3)_2$ (또는 $(CH_3)_3C-OH$) + $O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)-CHO + H2OCH_2=C(CH_3)-CHO + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)-COOHCH_2=C(CH_3)-COOH$

[0108] (3) $CH_2=C(CH_3)-COOHCH_2=C(CH_3)-COOH + CH_3OH \rightarrow CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + H_2O$.

[0109] 식 (3)에서도 역시, 물이 부산물로서 생성된다. 본원에 기재된 막 및/또는 공정은 공비혼합물을 형성하는 화합물을 분리하기 위해 증류를 사용하려는 시도의 어려움을 피하면서, 생성물 스트림으로부터 물을 제거하여 메틸메타크릴레이트 생성물을 정제하는데 사용될 수 있다.

[0110] 15) 황산 농축: 산으로부터 산 가용성 오일 (ASO)을 제거하기 위해 본원에 기재된 바와 같은 막 및/또는 공정을 사용함으로써 황산은 약 70 중량% H_2SO_4로부터 약 85 중량% 또는 약 96 중량% 황산으로 재생될 수 있다. 산 가용성 오일은 알킬화 동안 부반응으로 인해 형성되는 고분자량 생성물에 상응하는 것으로 생각된다. 산 가용성 오일은 황산 및/또는 황산에 의해 형성되는 수화된 이온과 대비하여 보다 큰 분자 직경 화합물에 상응할 수 있다. 본원에 기재된 바와 같은, 적어도 약 5.0 옹스트롬 및/또는 약 10 옹스트롬 이하의 최소 실질적 세공 크기를 갖는 막이 산 가용성 오일로부터 황산을 분리하는데 적합할 수 있다.

[0111] 탄화수소 정삼투

[0112] 본원에 기재된 바와 같은 비대칭 막은 탄화수소 정삼투에 기반한 막 분리를 수행하는데 사용될 수 있다. 탄화수소 정삼투는 일반적으로 적어도 2종의 탄화수소 및/또는 탄화수소성 구성성분을 함유하는 탄화수소 액체에 대해 분리가 수행되며, 막의 투과물 측을 스위핑하는 분자 종 또는 분자 종들의 혼합물의 인출 스트림이 사용되는 선택적 막 분리를 지칭한다. 이러한 인출 종 또는 분자 종들의 혼합물은 본원에서 인출 용매라 지칭될 것이다. 인출 용매는 막의 투과물 측에서 공급물에 대해 병류로 또는 향류로 유동된다. 일반적으로, 공급물에 대해 향류로 인출 용매를 유동시키는 것이 바람직하다.

[0113] 다양한 측면에서, 정삼투 공정은 분리되는 탄화수소 및/또는 탄화수소성 구성성분이 막의 길이를 따라 적어도 1개의 포인트에 대해 공급물 및 투과물 둘 다에서 액체 상이도록 실행될 수 있다. 하나의 작업 방식에서, 분리되는 탄화수소 또는 탄화수소성 종은 막 모듈에 도입되는 공급물의 액체 상이고, 분리되는 종 중 적어도 1종은 우세하게 막 모듈에서 인출되어 나오는 투과물의 액체 상이다. 인출 용매는 액체 또는 기체 상일 수 있다. 본원에 정의된 바와 같이, 정삼투 공정은 막의 길이를 따라 적어도 1개의 위치에 대해 분리되는 분자가 공급물 및 투과물 둘 다에서 액체 상이도록 실행된다.

[0114] 선택적 탄화수소 정삼투에서, 인출 용매 부재를 기준으로 하여 결정된 적어도 1종의 구성성분의 액체 상 몰 분율은 공급물에서보다 투과물에서 더 크다. 인출 용매 부재를 기준으로 하여, 일부 측면에서, 액체 상에서의 이러한 구성성분의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 200% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 100% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 20% 내지 40%의 범위에 있을 때 투과물에서 75% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 40% 내지 60%의 범위에 있을 때 투과물에서 50% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 60% 내지 80%의 범위에

있을 때 투과물에서 20% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 80% 내지 90%의 범위에 있을 때 투과물에서 10% 더 클 수 있다. 바람직하게는, 액체 상에서의 이러한 구성성분의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 500% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 250% 더 클 수 있다.

[0115] 막 성능에 대한 또 다른 측정은 공급물 중의 한 쌍의 탄화수소 또는 탄화수소성 구성성분에 대한 막의 선택성일 수 있다. 다양한 측면에서, 정삼투 공정에서 막은 그에 대한 선택성이 적어도 2 또는 적어도 5 또는 적어도 10 또는 적어도 20 또는 적어도 40 또는 적어도 100인 적어도 한 쌍의 탄화수소 또는 탄화수소성 구성성분이 존재하도록 작동될 수 있다. 이는 a) 분자 A 및 B를 분리할 수 있는 범위의 세공 크기를 가지고, b) 낮은 결함 밀도를 가지며, c) 선택적 투과를 위한 열역학적 추진을 제공할 정도로 충분히 높은 막차압으로 작동될 수 있는 막을 사용하여 달성될 수 있다. 막차압은 적어도 약 10 bar 또는 적어도 약 20 bar 또는 적어도 약 50 bar 또는 적어도 약 100 bar일 수 있다. 임의로 그러나 바람직하게는, 막을 가로지르는 공급물의 유량은 선택적 분리가 합리적인 상업용 시간 규모로 발생할 정도로 충분히 빠를 수 있다.

[0116] 탄화수소 정삼투를 위해, 공급물은 투과물이 인출되는 압력보다 적어도 2 bar 더 큰 압력에서 막을 유동할 수 있다. 바람직하게는, 공급물은 투과물 압력보다 적어도 5 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 10 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 50 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 100 bar 더 크거나, 또는 투과물 압력보다 적어도 200 bar 더 큰 압력에 있을 수 있다. 막을 통해 선택적으로 수송되는 분자 종의 플럭스는 막차압 (공급물과 투과물 사이의 압력 차이)이 2 bar에서 5 bar로, 또는 2 bar에서 10 bar로, 또는 2 bar에서 20 bar로, 또는 2 bar에서 100 bar로 증가함에 따라 증가할 수 있는 것이 바람직하다.

[0117] 투과물의 압력은 탄화수소 종이 막의 투과물 측을 따라 적어도 1개의 포인트에 대해 액체 상이도록 하기에 충분할 수 있다. 투과물 압력은 0.25 bara 이상일 수 있다. 일부 측면에서, 투과물 압력은 1 내지 5 bara의 범위에 있을 수 있다. 이는 막의 투과물 측에서의 진공에 대한 필요성을 감소시키거나, 최소화하거나 또는 제거할 수 있다.

[0118] 다양한 측면에서, 탄화수소 정삼투 분리를 위한 온도는 약 0℃ 내지 약 300℃의 임의의 편리한 온도일 수 있다. 주어진 분리를 위한 온도는 투과물 구성성분의 성질 및 보유물의 성질에 좌우될 수 있다. 측면에 따라, 분리 온도는 약 0℃ 내지 약 100℃ 또는 약 50℃ 내지 약 150℃ 또는 약 100℃ 내지 약 200℃ 또는 약 150℃ 내지 약 250℃ 또는 약 200℃ 내지 약 300℃일 수 있다. 대안적으로, 분리 온도는 적어도 약 0℃ 또는 적어도 약 25℃ 또는 적어도 약 50℃ 또는 적어도 약 75℃ 또는 적어도 약 100℃ 또는 적어도 약 125℃ 또는 적어도 약 150℃ 또는 적어도 약 175℃ 또는 적어도 약 200℃, 및/또는 약 300℃ 이하 또는 약 275℃ 이하 또는 약 250℃ 이하 또는 약 225℃ 이하 또는 약 200℃ 이하 또는 약 175℃ 이하 또는 약 150℃ 이하 또는 약 125℃ 이하 또는 약 100℃ 이하일 수 있다.

[0119] 탄화수소 가압 투과증발 및 가압 증기 투과추출

[0120] 본원에 기재된 바와 같은 비대칭 막은 탄화수소 가압 투과증발 또는 가압 증기 투과추출에 기반한 막 분리를 수행하는데 사용될 수 있다. 탄화수소 가압 투과증발 또는 탄화수소 가압 증기 투과추출은 일반적으로 적어도 2종의 탄화수소 및/또는 탄화수소성 구성성분을 함유하는 가압된 탄화수소 액체 공급물에 대해 분리가 수행되는 선택적 막 분리를 지칭한다. 공급물 압력은 1.25 bara 초과 또는 5 bara 초과 또는 10 bara 초과 또는 20 bara 초과 또는 100 bara 초과일 수 있다. 막을 통해 선택적으로 수송되는 분자 종의 플럭스는 공급물 압력이 5 bara에서 10 bara로, 또는 10 bara에서 20 bara로, 또는 20 bara에서 100 bara로 증가함에 따라 증가하는 것이 바람직하다. 탄화수소 가압 투과증발 또는 탄화수소 가압 증기 투과추출 둘 다에서, 분리되는 탄화수소 또는 탄화수소성 종은 막의 투과물 측을 따라 적어도 1개의 포인트에 대해 우세하게 증기 상이다. 투과물 압력은 공정이 실행되는 온도에 따라 0.1 내지 10 bara의 범위에 있을 수 있다. 주어진 분리를 위한 온도는 투과물의 성질 및 보유물의 성질에 좌우될 수 있다. 측면에 따라, 분리 온도는 약 0℃ 내지 약 100℃ 또는 약 50℃ 내지 약 150℃ 또는 약 100℃ 내지 약 200℃ 또는 약 150℃ 내지 약 250℃ 또는 약 200℃ 내지 약 300℃일 수 있다. 투과물 측에서 증기 상을 생성할 정도로 충분히 높은 온도에서 공정을 작동시킬 필요가 있다.

[0121] 탄화수소 가압 증기 투과증발은 인출 용매 없이 수행될 수 있고, 탄화수소 가압 증기 투과추출은 기체 또는 액체 상으로 도입될 수 있는 인출 용액의 보조 하에 수행될 수 있다. 일반적으로 인출 용매는 막의 투과물 측에서 도입된다.

[0122] 선택적 탄화수소 가압 증기 투과추출 또는 선택적 탄화수소 가압 투과증발에서, 인출 용매 부재를 기준으로 하

여 결정된 적어도 1종의 구성성분의 몰 분율은 공급물에서보다 투과물에서 더 크다. 인출 용매 부재를 기준으로 하여, 일부 측면에서, 이러한 구성성분의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 200% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 100% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 20% 내지 40%의 범위에 있을 때 투과물에서 75% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 40% 내지 60%의 범위에 있을 때 투과물에서 50% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 60% 내지 80%의 범위에 있을 때 투과물에서 20% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 80% 내지 90%의 범위에 있을 때 투과물에서 10% 더 클 수 있다. 바람직한 측면에서, 이러한 구성성분의 몰 분율은 적어도 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 500% 더 클 수 있고, 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 250% 더 클 수 있다.

[0123] 막 성능에 대한 또 다른 측정은 공급물 중의 한 쌍의 탄화수소 또는 탄화수소성 구성성분의 선택성일 수 있다. 탄화수소 가압 투과증발 또는 가압 증기 투과추출 공정에서 막은 그에 대한 선택성이 2 또는 5 또는 10 또는 20 또는 40 또는 100 초과인 적어도 한 쌍의 탄화수소 또는 탄화수소성이 존재하도록 작동되는 것이 바람직하다. 이는 a) 분자 A 및 B를 분리할 수 있는 범위의 세공 크기를 가지고, b) 낮은 결함 밀도를 가지며, c) 선택적 투과를 위한 열역학적 추진을 제공할 정도로 충분히 높은 막차압으로 작동될 수 있는 막을 사용하여 달성될 수 있다. 막차압은 적어도 약 10 bar 또는 적어도 약 20 bar 또는 적어도 약 50 bar 또는 적어도 약 100 bar일 수 있다. 임의로 그러나 바람직하게는, 막을 가로지르는 공급물의 유량은 선택적 분리가 합리적인 상업용 시간 규모로 발생할 정도로 충분히 빠를 수 있다.

[0124] 다른 작업 양식

[0125] 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 임의의 편리한 방식으로 탄화수소 역삼투, 탄화수소 정삼투, 탄화수소 가압 투과증발 및/또는 탄화수소 가압 증기 투과추출의 조합을 제공하는 공정을 설계할 수 있다.

[0126] 구성예: 크실렌 분리

[0127] 도 1 내지 4는 크실렌 분리 / 정제 루프가 본원에 기재된 바와 같은 막 구조물을 사용하여 변형될 수 있는 방식의 예를 개략적으로 제시한다. 도 1은 전형적인 파라-크실렌 회수 루프의 예를 제시한다. 도 1에서, C_{8+} 방향족의 혼합물을 포함하는 유입 스트림(110)은 C_8 화합물(123)로부터 보다 고비점 화합물(125) (즉, C_{9+})의 분리를 위해 증류 칼럼(120)으로 통과된다. 증류 칼럼(120)으로의 도입 전에, C_{8+} 이성질화물 스트림(145)이 유입 스트림(110)에 추가될 수 있다. C_8 화합물의 스트림(123)은 전형적으로 에틸벤젠을 포함함을 유의한다. 이어서, C_8 화합물의 스트림(123)은 보다 고순도 파라-크실렌 스트림(133) 및 파라-크실렌이 고갈된 라피네이트 또는 여과물(135)로의 분리를 위해 파라-크실렌 회수 유닛(130)으로 통과된다. 파라-크실렌 회수 유닛(130)은, 예를 들어, 모의 이동층 분리기일 수 있다. 라피네이트(135)는 오르토- 및 메타-크실렌의 목적하는 파라-크실렌 생성물로의 전환을 위해 이성질화 유닛(140)으로 도입될 수 있다. 이성질화 유닛은 또한 수소 유입 스트림(141)을 수용하며 벤젠 / 톨루엔 스트림(147) 및 경질 가스(149)의 추가의 부산물을 생성할 수 있다. 이러한 공정 동안, 에틸벤젠이 라피네이트(135)에 존재한다면, 추가의 C_{9+} 화합물이 제조될 수 있다. 그 결과, 이성질화 유닛(140)에 의해 생성된 C_{8+} 이성질화물 스트림(145)은 파라-크실렌 회수 유닛(130)으로의 도입 전에 증류 칼럼(120)에서 증류될 수 있다.

[0128] 탄화수소 역삼투 막의 사용은 파라-크실렌 분리를 위한 구성에서 여러 유형의 개선을 가능하게 할 수 있다. 도 2는 한 유형의 개선 예를 제시한다. 도 2에서, 도 1로부터의 파라-크실렌 회수 유닛(130)은 일련의 탄화수소 역삼투 막(250)으로 대체되었다. 도 2에서, 라피네이트(235)는 역삼투 막(250)으로부터의 합쳐진 라피네이트에 상응하고, 반면 보다 고순도 파라-크실렌 스트림(233)은 최종 역삼투 막(250)으로부터의 투과물에 상응한다. 임의로, 단일 역삼투 막(250)이 보다 고순도 파라-크실렌 스트림(233)의 목적하는 순도를 달성하는데 충분할 수 있다. 탄화수소 역삼투 막을 사용하여 달성될 수 있는 높은 투과율 및 파라-크실렌 선택성은 막 분리가 상업용 정제율을 제공하도록 할 수 있고/거나, 정제를 위해 필요한 분리 단계 또는 유닛의 개수를 감소시키거나 또는 최소화할 수 있다.

[0129] 도 3은 탄화수소 역삼투 막(360)이 이성질화 유닛(140)으로부터의 C_{8+} 이성질화물 스트림(145)을 분리하는데 사용되는 또 다른 변경을 제시한다. 이는 파라-크실렌 풍부화된 스트림(363) 및 증류 칼럼으로 복귀될 수 있는 파라-크실렌 희박 C_{8+} 스트림(365)의 생성을 가능하게 할 수 있다. 도 3에 제시된 구성에서, 파라-크실렌 희박

C_{8+} 스트림(365)의 유입 스트림(110)으로의 추가는 파라-크실렌 함량이 보다 낮은 합쳐진 스트림을 생성한다. 그 결과, 증류 칼럼(120)으로부터의 C_8 스트림(323)이 라피네이트(335)와 함께 이성질화 유닛(140)에 도입될 수 있다. 탄화수소 역삼투 막(360)으로부터의 파라-크실렌 풍부화된 스트림(363)은 파라-크실렌 풍부화된 생성물(133)의 형성을 위해 파라-크실렌 회수 유닛(130)으로 통과되는 스트림이다.

[0130] 도 4는 도 2 및 3의 특색이 합쳐진 또 다른 변경을 제시한다. 도 4에서, C_{8+} 이성질화물 스트림(145)은 일련의 탄화수소 역삼투 막, 예컨대 탄화수소 역삼투 막(460, 461 및 462)을 통해 통과된다. 복수의 탄화수소 역삼투 막의 사용은 별개의 파라-크실렌 회수 유닛에 대한 필요성을 잠재적으로 제거하면서, 보다 고순도 파라-크실렌 스트림(433)의 생성을 가능하게 할 수 있다. 도 4에서, 역삼투 막(461 및 462)으로부터의 보유물 스트림(468 및 469)은 증류 칼럼(120)으로부터의 C_8 스트림(323)과 함께 이성질화 유닛(140)으로 복귀된다. 역삼투 막(460)으로부터의 보유물(435)은 증류 칼럼(120)으로 복귀된다.

[0131] 예 - PVDF 중공 섬유 막 구조물의 특징화

[0132] 중공 섬유 비대칭 막 구조물은 상기 기재된 바와 같이 2가지 유형의 PVDF 용액과 함께 공동-환형 방사구를 사용하여 형성되었다. 용매, 비-용매 및 중합체를 포함하는 중합체 용액을 제조하였다. 코어 중합체 용액의 경우에는, 디메틸아세트아미드 (DMAc)를 용매로서 사용하였고, 염화리튬 (LiCl) 및 물의 혼합물을 비-용매로서 사용하였다. 외피 중합체 용액의 경우에는, 디메틸아세트아미드 및 테트라히드로푸란의 혼합물을 용매로서 사용하였고, 에탄올을 비-용매로서 사용하였다. 코어 및 외피 중합체 용액 둘 다에 있어서, 폴리(비닐리덴) 플루오라이드를 중합체 공급원으로서 사용하였다. 비대칭 이중 층 중공 섬유를 비용매 상 반전 기술을 통해 생성하였다. 상기 언급된 중합체 용액을 방사구를 통해 비-용매 켄칭 조 내로 압출시키고, 목적하는 속도로 방사 드럼 상에 추가로 권취하였다.

[0133] 중공 섬유 구조물의 형성 후에, 일부 중공 섬유 구조물을 사전 가교 없이 열분해시켰다. 다른 중공 섬유 구조물은 가교에 노출시킨 다음, 열분해시켰다.

[0134] 도 5는 가교된 (상단 시리즈) 또는 가교된 다음, 아르곤 분위기 중 550℃에서 열분해된 (하단 시리즈) 중공 섬유 구조물의 SEM 현미경사진을 제시한다. 도 5에 제시된 바와 같이, 중공 섬유 구조물의 코어 부분의 다공성 성질은 열분해 후의 최종 중공 섬유 막 구조물에서도 보유된다. 이는 중공 섬유 막 구조물을 형성하기 위해 열분해가 사용된 후에도, 중공 섬유 구조물에 원래 존재하는 비대칭 구조물 (고밀도 외피, 다공성 코어)이 보존되도록 한다.

[0135] 도 5에 제시된, 보존된 비대칭 막 구조물은, 가교가 사용되지 않은 경우의 열분해 전후의 중공 섬유 구조물을 제시하는 도 6의 SEM 현미경사진에 제시된 구조물과 대조적이다. 좌측 현미경사진에, 열분해 전의 중공 섬유 구조물이 제시되어 있다. 외부 외피 층과 다공성 코어 사이의 다공성의 차이가 현미경사진에서 가시적이다. 우측 현미경사진은 열분해 후의 구조물을 제시한다. 가교가 수행되지 않았기 때문에, 코어의 세공 구조가 붕괴되어, 전체적으로 대칭 고밀도 구조물을 생성하였다.

[0136] 도 16은 열분해 전에 PVDF 구조물을 가교시키는 것의 영향과 관련하여 추가의 세부사항을 제공한다. 도 16은 가교된 및 비-가교된 구조물 둘 다에 대해 열분해 공정 동안의 편평 및 중공 섬유 구조물의 구조적 탄성률을 제시한다. 도 16에 제시된 바와 같이, 열분해 전에 가교되지 않은 PVDF 구조물은 실제로 보다 높은 초기 구조적 탄성률 값을 갖는다. 그러나, 비-가교된 구조물의 가열은 구조적 탄성률이 약 100℃의 온도에서 0에 도달할 때까지 구조적 탄성률을 급속히 감소시킨다. 0의 구조적 탄성률에서, PVDF 구조물은 유체-유사 특성을 획득한다. 구조적 탄성률의 이러한 손실은 가교가 열분해 전에 수행되지 않는 경우에 코어의 다공성 손실과 부합하는 것으로 생각된다. 대조적으로, 가교된 구조물은 100℃ 근처의 온도에서 최대 구조적 탄성률을 달성한다. 가교된 구조물의 추가의 가열은 점근적으로 약 500 MPa에 접근하는 구조적 탄성률 값을 야기한다.

[0137] 열분해 전에 가교의 사용은 또한 외피 층에 형성된 무정형 세공 구조의 성질에 영향을 미친다. 도 7은 가교되어 및 가교되지 않은 채로 형성된 중공 섬유 막 구조물의 열분해 후의 외피 층에 있어서의 세공 크기 분포 (대안적으로 본원에서 세공 폭이라 지칭됨)를 제시한다. 도 7의 세공 크기 분포는 질소 물리흡착 (BET)으로부터 유래되었다. 도 7에 제시된 바와 같이, 열분해가 사전 가교 없이 PVDF 중공 섬유 구조물에 대해 수행된 경우에, 생성된 외피 층은 약 5.2 옹스트롬의 중앙 크기를 갖는 단일모드 세공 크기 분포를 가졌다. 열분해가 가교 후에 수행된 경우에, 생성된 외피 층은 6.3 옹스트롬 및 8.2 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 이중모드 세공 분포를 가졌다. 따라서, 중공 섬유 구조물의 가교는 다수의 이익을 제공한다. 도 5에 제시된 바와 같이

열분해 후에 구조물의 비대칭 성질을 유지하는 것 이외에도, 열분해 전에 가교를 수행하는 것은 또한 세공 크기 분포에서 최소 세공 크기 피크의 중앙 세공 크기를 증가시킨다.

[0138] 도 8은 형성된 그대로의 중공 섬유 구조물, 가교 후의 구조물, 및 가교 및 열분해 후의 구조물의 외피 층에 대한 질소 물리흡착 데이터를 제시한다. 도 8에 제시된 바와 같이, 외피 층은 초기에 형성되었을 때 최소 표면적을 갖는다. 가교는 표면적을 약간 증가시킬 수 있지만, 그렇지 않으면 가교된 표면의 표면적은 초기에 형성되었을 때의 표면의 표면적과 유사해 보인다. 50 cm^2/g 미만의 표면적 값으로 보아, 형성된 그대로의 외피 및 가교 후의 외피는 둘 다 최소량의 세공 구조를 갖는다. 대조적으로, 가교 및 열분해 후의 외피 층은 700 cm^2/g 초과의 표면적을 갖는다. 이는 열분해가 실질적 세공 구조의 형성을 유발함을 나타낸다.

[0139] PVDF 중공 섬유 구조물의 가교 및 열분해 후에 형성된 실질적 세공 네트워크는 분자의 탄화수소 역삼투 분리를 위해 사용될 수 있다. 분리를 위한 적합한 분자는 세공 네트워크의 6.2 옹스트롬 최소 중앙 세공 크기와 대비하여 적절한 크기를 가질 수 있다. 도 9는 압력의 함수로서 파라-크실렌 (5.8 옹스트롬) 및 오르토-크실렌 (6.8 옹스트롬)에 대한 단일 화합물 투과 플럭스의 예를 제시한다. 도 9는 또한 단일 화합물 투과 값에 기반하여 예상된 상대 선택성을 제시한다. 도 9에 제시된 바와 같이, 예상된 또는 이상적 선택성은 막으로의 공급물 압력이 증가함에 따라 증가한다. 도 10은 추가의 화합물 벤젠, 톨루엔 및 에틸벤젠에 대한 투과도 값을 제시한다. 도 10에 제시된 바와 같이, 파라-크실렌은 톨루엔 및 에틸벤젠과 유사한 투과도 값을 갖는다. 이는 벤젠에 대한 보다 높은 투과도 및 오르토-크실렌에 대한 보다 낮은 투과도와 대조적이다.

[0140] 도 11은 막으로의 공급물 중의 구성성분의 분압에 기반하여 파라-크실렌 및 오르토-크실렌의 확산도를 제시한다. 도 11의 확산도 값은 막 샘플에서의 실시간 포착에 기반하여 계산하였다. 막 물질을 미량천칭에 부착된 석영 팬에 위치시켰다. 샘플이 유동하는 질소 스트림 중의 상이한 상대 압력의 크실렌에 노출되었을 때, 샘플의 중량을 분당 1회 측정하였다. 도 11은 또한 확산도 값의 비를 제시한다. 도 11에 제시된 바와 같이, 유사한 조건 하에 파라-크실렌에 대한 확산도는 오르토-크실렌의 확산도보다 약 한 자릿수가 더 크다. 도 12는 압력의 함수로서 파라-크실렌 및 오르토-크실렌에 대해 흡착된 중량 퍼센트가 유사함을 제시한다. 파라-크실렌과 오르토-크실렌 사이의 확산도 차이는 용매화에 기반한 것이 아니라, 각각의 화합물이 세공 네트워크를 통해 외피 층을 횡단하는 능력에 기반한다.

[0141] 도 9 및 10은 550℃에서의 열분해 후에 형성된 막 구조물에 대한 단일 구성성분 플럭스 및 이상적 선택성을 제시한다. 도 13은 막 구조물의 이상적 선택성이 열분해 온도의 변화에 기반하여 변화하는 방식을 제시한다. 도 13에서, 백색 기호는 p-크실렌 투과도의 함수로서 450℃, 500℃ 및 550℃에서의 이상적 선택성에 상응한다. 흑색 기호는 p-크실렌 및 o-크실렌의 50/50 조성물 또는 90/10 조성물에 대해 측정된 값에 상응한다. 도 13에 제시된 바와 같이, 열분해 표적 온도를 증가시키면 파라-크실렌 및 오르토-크실렌의 분리에 있어서 선택성의 증가를 유발한다. 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 이는 세공 크기 분포의 피크가 좁아졌기 때문인 것으로 생각된다. 이는 외피 층을 가로질러 전반적인 감소된 유량을 유도할 수 있지만, 외피 층을 가로지르는 파라-크실렌의 투과에 있어서 증가된 선택성을 가능하게 할 수 있다. 또한, 도 13의 측정된 다중-구성성분 선택성은 단일 구성성분 값에 기반하여 예측된 선택성보다 더 높음을 유의한다. 이는 일부 유형의 막의 경우에, 다중-구성성분 선택성이 단일 구성성분 측정치에 기반하여 예측된 선택성보다 더 낮은 경향이 있을 수 있기 때문에 놀라운 결과이다.

[0142] 도 14는 도 13에 제시된, 측정된 데이터 포인트에서의 투과물 중의 야기되는 파라-크실렌 함량을 제시한다. 도 14에 제시된 바와 같이, 막은 증가된 파라-크실렌 농도를 갖는 투과물을 형성하는데 효과적이었다. 공급물 압력이 증가됨에 따라, 투과물 중의 파라-크실렌 농도가 또한 증가하였다. 90/10 비의 공급물의 경우에, 보다 높은 압력에서 99 중량%의 순도에 접근한 파라-크실렌 투과물이 형성되었다.

[0143] 도 15는 도 13에 제시된 데이터 포인트에서의 막 구조물을 가로지르는 총 플럭스에 대비하여 투과물 중의 파라-크실렌에 대한 선택성의 비교를 제공한다. 도 15에는, MFI 프레임워크 유형의 다양한 통상적인 결정질 분자체의 투과물 플럭스에 대비한 선택성이 또한 제시되어 있다. 상기 나타낸 바와 같이, 결정질 세공 구조는 탄화수소 역삼투에 상응하는 액체 상 조건에서 사용하는데 적합하지 않을 수 있다. 대신에, 결정질 막은 기체 상 분리 조건을 요구한다. 이는 도 15에 제시된 바와 같이, 막을 가로지르는 보다 낮은 투과율을 야기한다. 탄화수소 역삼투가 액체 상 조건 하에 수행되기 때문에, 투과율은 도 15에 제시된 통상적인 MFI 프레임워크 유형 분자체의 기체 상 조건 하의 투과보다 대략적으로 한 자릿수가 더 크다.

[0144] 예 - 다공성 금속 구조물을 포함하는 막 구조물

[0145] 도 17은 스테인레스 스틸 입자 및 PVDF의 압출 혼합물로부터 형성된 단일 층 중공 섬유 구조물의 예를 제시한다. 스테인레스 스틸 입자는 SS316L 스테인레스 스틸로 구성된, 대략적으로 구형인 입자였다. 입자는 약 3.0 μm의 평균 직경 (특징적 길이)을 가졌다. 스테인레스 스틸 입자 및 PVDF의 혼합물을 압출시켜 약 320 μm의 외부 직경 및 약 215 μm의 내부 직경을 갖는 압출된 중공 섬유 구조물을 형성하였다. 이는 대략적으로 약 53 μm의 두께에 상응한다. 이어서, 압출된 중공 섬유 구조물을 온도 프로그램에 따라 소결시켰다. 압출된 중공 섬유 구조물의 온도를 약 7 - 8시간 동안 1100℃로 증가시킨 후에, 압출된 중공 섬유 구조물을 약 1시간 동안 약 1100℃의 온도에서 소결시켜, 도 18에 제시된 바와 같은 다공성 금속 막 구조물을 형성하였다. 소결 공정의 길이는 다공성 금속 막 구조물을 형성하기 위한 금속 입자의 부분적 소결을 가능하게 하도록 선택되었다. 도 19는 다양한 소결 온도, 및 스테인레스 스틸 금속 입자 및 중합체 결합제의 다양한 혼합물 (중량 기준)을 사용하여 상기 절차에 따라 형성된 다공성 금속 구조물의 세공 크기 분포를 제시한다. 도 19에 제시된 중량 백분율은 금속 입자와 중합체 결합제의 총 중량 대비 스테인레스 스틸 금속 입자의 중량 퍼센트에 상응한다. 도 19에 제시된 바와 같이, 다공성 금속 구조물의 세공 네트워크의 세공에 대한 평균 세공 크기는 실질적으로 소결 온도 및/또는 금속 및 결합제의 상대량에 기반하여 변화하는 것으로 보이지 않는다. 그러나, 온도가 증가함에 따라 감소된 피크 강도로 보아, 다공성 금속 구조물을 형성할 때 소결 온도를 증가시키는 것은 이용가능한 세공의 전체 부피를 감소시키는 것으로 보인다. 이용가능한 세공 부피의 이러한 감소는 투과를 위해 이용가능한 세공 채널 개수의 감소에 상응하는 것으로 생각된다.

[0146] 이어서, 다공성 금속 막 구조물을 딥 코팅 절차를 사용하여 매트리미드® 5218로 코팅하여 코팅 층을 형성하였다. 다공성 금속 막 구조물은 그 나머지가 디클로로메탄인 15 중량% 중합체 용액 (즉, 디클로로메탄 용매 중의 15 중량% 중합체)을 사용하여 딥 코팅되었다. 생성된 코팅 층을 약 120분 동안 약 550℃의 온도에서 열분해시켜 (550℃까지 증가하는 적합한 온도 프로그램 후에), 도 20에 제시된 바와 같은 비대칭 막 구조물을 형성하였다. 그 외의 열분해 방법은 본원에 기재된 바와 같은 비대칭 막의 열분해와 유사하였다. 열분해 후에, 비대칭 막 구조물의 선택적 층은 3 내지 4 옹스트롬의 최소 중앙 세공 크기 피크를 가졌다. 약 7 cm의 활성 길이를 갖는 비대칭 막 구조물의 단일 섬유를 비대칭 막 구조물의 특징화를 위해 모듈에 로딩하였다. 섬유의 He/N_2 선택성은 약 13.8이었으며, 이는 비대칭 막 구조물이 메소세공 (또는 보다 큰) 결함을 실질적으로 함유하지 않았음을 나타내는 것으로 생각된다.

[0147] 비대칭 막 구조물에 상응하는 섬유를 또한 톨루엔 및 n-헵탄의, 구성성분 둘 다 22℃ 및 유사한 압력에서의 단일 구성성분 액체 상 투과에 기반하여 특징화하였다. 톨루엔 및 n-헵탄의 역삼투 조건에서 막을 통과하는 단일 구성성분 투과가 시간의 함수로서 도 21에 제시되어 있다. 도 21은 톨루엔이 비대칭 막 구조물을 통해 통과할 수 있었고, 반면 n-헵탄 투과도 양은 보다 제한되었음을 제시한다. 도 21에 제시된 정상 상태 단일 구성성분 투과도 양에 있어서, 단일 구성성분 톨루엔 액체 상 투과도는 약 5.09×10^{-15} mol/m^2-s-Pa였고, 반면 단일 구성성분 n-헵탄 액체 상 투과도는 약 6.04×10^{-17} mol/m^2-s-Pa였다. 이는 약 84의 n-헵탄 대비 톨루엔에 대한 선택성에 상응한다. 이는, 톨루엔의 통상적인 분자 직경이 약 5.8 옹스트롬이고, 반면 n-헵탄의 통상적인 분자 직경이 약 4.3 옹스트롬이기 때문에 놀라운 결과로 보일 수 있다. 그러나, 톨루엔 고리의 주로 평면인 성질 때문에, 일부 배향에서는 톨루엔의 겉보기 분자 직경이 n-헵탄보다 더 작을 수 있는 것이 가능할 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 다공성 탄소 막은 표면 특성에 있어서 아스팔텐계 물질과 약간의 유사성을 가질 수 있다. 아스팔텐계 물질에서의 n-헵탄의 상대적으로 낮은 용해도가 감소된 투과도를 갖는 n-헵탄과 관련있을 수 있다. 상기 나타낸 13.8의 He / N_2 선택성 (단일 구성성분 투과도로부터 유래됨)으로 보아, 다공성 탄소 막은 결함을 상대적으로 함유하지 않는 것으로 생각되며, 따라서 톨루엔이 주로 메소다공성 채널로 수송되는 것이라고는 생각되지 않는다. 도 21을 보면, 역삼투에 의한 n-헵탄으로부터의 톨루엔의 분리에 있어서, 투과물로의 톨루엔의 수송률이 분리 조건의 압력을 증가시킴으로써 증진될 수 있는 것으로 생각된다.

[0148] 추가의 예

[0149] 다양한 측면에서, 본원에 기재된 비대칭 막의 이익은 구조적으로 안정한 막 구조물을 여전히 제공하면서, 얇은 선택적 막 층 (예컨대 0.08 μm 내지 5.0 μm의 두께를 갖는 선택적 층)을 형성하는 능력과 관련있을 수 있다. 선택적 막 층의 보다 두꺼운 버전, 예컨대 40 μm 이상의 두께를 갖는 선택적 막 층이 형성될 수 있음을 유의한다. 선택적 막 층의 이러한 보다 두꺼운 버전은 별개의 지지체 층 없이도 선택적 막 층의 사용을 가능하게 하는 충분한 구조적 완전성을 가질 수 있다. 역삼투 또는 정삼투 조건 하에 이러한 보다 두꺼운 막 층을 통해 통과하는 구성성분의 투과율은 상업용 규모의 분리를 가능하게 하기에 불충분할 수 있다. 그러나, 이러한 보다 두꺼운 막 층은 본원에 기재된 비대칭 막 구조물을 사용하여 실현가능한 분리의 유형을 입증하는데 사용될 수

있다.

[0150] 단일 다공성 탄소 층의 형성예는 단일 층 PVDF 막 구조물의 소성에 기반할 수 있다. 비대칭적으로 다공성인 PVDF 중공 섬유를 저비점 용매 (테트라히드로푸란, THF) 및 고비점 용매 (디메틸아세트아미드, DMAc)의 혼합물에 상응하는 중합체 용액으로부터 방사시켰다. THF와 DMAc 사이의 중량비는 8:2로 유지하였고, 에탄올을 비-용매로서 사용하였다. 용액은 25 중량% PVDF, 14.6 중량% DMAc, 58.4 중량% THF 및 2 중량% 에탄올을 포함하였다. 중합체 용액을 55℃에서 3 - 5일 동안 회전 혼합기에서 혼합하였다. 이어서, 중합체 용액을 고압 시린지 펌프로 전달하고, 건식-제트 습식-켄칭 방사 조건을 사용하여 중공 섬유를 방사시켰다. 표 1은 중공 섬유 방사를 수행하기 위한 적합한 조건의 예를 제시한다. 방사된 그대로의 섬유를 탈이온수 - 메탄올 - 헥산의 순서로 용매 교환한 다음, 추가로 진공 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 생성된 섬유는 비대칭 막 구조물을 형성하기 위해 사용된 것들과 유사한 조건 하의 가교 및 소성에 적합하였다.

[0151] 표 1 - PVDF 중공 섬유 방사 파라미터

보어 유체 조성 (w/w)	THF/DMAc/물	16/4/80
코어 유량 (ml/h)		400
보어 유체 유량 (ml/h)		360 - 480
공극 (cm)		30
드럼 권취 속도 (m/min)		30
방사 온도 (°C)		55
켄칭 조 온도 (°C)		50

[0152]

[0153] 추가의 예 A - 단일 다공성 탄소 층을 사용하는 에탄올 / 톨루엔 및 톨루엔 / 메시틸렌 분리

[0154] 하기 예에서, 매트리미드® 중합체로부터 형성된 단일 막 층을 사용하여 역삼투 / 정삼투 조건 하에 톨루엔으로부터 에탄올을 분리하였다. 하기 조건은 막을 가로지르는 투과를 유발하기 위해 사용되는 승압에 기반하여 역삼투 조건으로서 간주될 수 있다. 그러나, 하기 조건은 또한 투과된 생성물을 막의 투과물 측으로부터 제거하기 위한 스위핑 스트림의 사용에 기반하여 정삼투 조건과 유사할 수 있다. 분리를 위한 추진력으로서의 압력은 삼투압, 유압 또는 이들 둘 다에 상응할 수 있음을 유의한다.

[0155] 매트리미드®의 중공 섬유를 단일 층 섬유로서 압출시켰다. 압출된 섬유를 비대칭 막 구조물의 소성에 대해 상기 기재된 절차와 유사한 절차에 따라 소성하여 다공성 탄소 층을 형성하였다. 생성된 다공성 탄소 중공 섬유는 대략적으로 104 mm의 길이, 대략적으로 230 μm의 외부 직경, 대략적으로 150 μm의 내부 직경 및 대략적으로 40 μm의 벽 두께를 가졌다. 쉘 및 튜브 구성을 갖는 분리 모듈을 14개의 다공성 탄소 중공 섬유를 사용하여 제조하였다.

[0156] 분리 모듈을 사용하여 톨루엔 및 에탄올의 50 부피% / 50 부피% 혼합물의 분리를 수행하였다. 톨루엔 및 에탄올의 혼합물을 179 barg (17.9 MPag)의 압력 및 약 21℃의 온도에서 4 ml / 분의 속도로 섬유의 외부에서 (쉘 측) 순환시켰다. 톨루엔 / 에탄올 혼합물의 유동이 정상 상태에 도달한 후에, 섬유의 내부 부피 (보어 또는 튜브 측)를 약 1 barg (0.1 MPag)의 압력에서 이소옥탄으로 충전하였다. 이소옥탄은 막의 쉘 측과 보어 측 사이의 180 bar의 유압 차이와 함께 작용하는 정삼투 효과를 제공하는 인출 용액으로서 작용하였다.

[0157] 보어를 이소옥탄 인출 용액으로 충전한 지 대략 24시간 후에, 분석을 위해 샘플을 투과물 측 및 보유물 측으로부터 취출하였다. 분리 모듈의 중공 섬유 막의 단일 (선택적) 층의 두께 (> 40 μm) 때문에, 막을 가로질러 수송되는 투과물의 총량은 분리 모듈에 노출된 공급물의 0.1 부피% 미만에 상응하였다. 그러나, 역삼투 / 정삼투 분리 동안 수집된 투과물은 투과물 중의 톨루엔과 대비하여 에탄올 농도의 유의한 증가를 나타냈다. 반대 방향으로 막을 가로지르는 이소옥탄 인출 용액의 역확산은 무시할 정도였음을 (보유물 중에 ~ 0.0001 부피% 이소옥탄이 검출되었음) 유의한다. $\{(X_{에탄올} / X_{톨루엔})_{투과물} / (X_{에탄올} / X_{톨루엔})_{보유물}\}$에 의해 결정된 바와 같은, 투과물 중의 에탄올 대 톨루엔의 분리 계수 비 (부피 / 부피)는 5.14였고, 여기서 "X"는 투과물 또는 보유물 중의 구성 성분의 부피이다. 이는 막을 횡단한 투과물의 조성에 있어서 83.7 부피% 에탄올 및 16.3 부피% 톨루엔에 상응하였다. 막을 가로지르는 플럭스가 낮더라도, 결과는 톨루엔으로부터의 에탄올의 분리를 위한 다공성 탄소 층

의 적합성을 입증한다. 본원에 기재된 바와 같은, 비대칭 막 구조물의 일부로서 유사한 다공성 탄소 층의 혼입은 유사한 선택성으로, 그러나 상업용 규모의 분리에 보다 적합한 투과율로 톨루엔으로부터의 에탄올의 분리를 가능하게 할 것이라 생각된다.

[0158] 제2 분리는 상기 기재된 모듈을 사용하지만, 증가된 유압에서 수행하였다. 대략적으로 200 bar (20 MPag)의 유압을 갖는 것을 제외한, 공급물, 인출 용액 및 다른 조건은 상기와 유사하였다. 증가된 압력 때문에, 투과물 중의 에탄올 대 톨루엔의 분리 계수 비 (부피 / 부피)는 6.9였다 (87.3 부피% 에탄올, 12.7 부피% 톨루엔). 이는 관련 기술분야에서 역삼투 공정에 대해 공지된, 적용되는 유압을 증가시킴으로써 분리에서 보다 빠른 투과성 종에 대한 분리 계수를 증가시키는 능력을 입증한다.

[0159] 제3 분리는 상기 기재된 모듈을 사용하지만, 분리를 위한 용액을 상이하게 하여 수행하였다. 제3 분리를 위해, 에탄올 / 톨루엔 혼합물을 사용하는 대신에, 톨루엔 및 메시틸렌의 50 부피% / 50 부피% 혼합물을 180 barg (18 MPag)의 압력 및 약 21℃의 온도에서 섬유의 외부에서 (쉘 측) 순환시켰다. 그 외의 인출 용액 다른 분리 조건은 상기와 유사하였다. 분석을 위해 보유물 측 및 투과물 측의 샘플을 25.5시간 후에 취출하였다. 에탄올 / 톨루엔 분리와 유사하게, 막을 가로지르는 투과물 유동 대 공급물 유동의 비는 0.1 부피% 미만이었다. 분리의 분리 계수 비 $\{(X_{톨루엔} / X_{메시틸렌})_{투과물} / (X_{톨루엔} / X_{메시틸렌})_{보유물}\}$은 57.6이었으며 (98.8 부피% 톨루엔, 1.7% 메시틸렌), 이는 메시틸렌과 대비하여 톨루엔 투과에 대한 높은 선택성을 나타낸다.

[0160] 추가의 예 B - 단일 다공성 탄소 층을 사용하는 염수의 역삼투 분리

[0161] 하기 예에서, 매트리미드® 중합체로부터 형성된 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체로부터 형성된 단일 막 층을 사용하여 역삼투 조건 하에 염수 공급물로부터 물을 분리하였다.

[0162] 매트리미드® 중합체를 사용하는 분리를 위해, 단일 층 중공 섬유 막을 상기 기재된 것들과 유사한 조건 하에 형성하였다. 초기 단일 층 중공 섬유 중합체 구조물을 형성하기 위한 중합체 용액은 58.9 중량% n-메틸피를리돈 (NMP), 14.9 중량% 에탄올 및 26.2 중량% 매트리미드®를 포함하였다. 용기에 NMP를 먼저, 이어서 에탄올을, 이어서 중합체를 첨가함으로써 용액을 형성하였다. 이어서, 용기를 실링하였고, 구성성분을 약 40℃ 내지 약 50℃의 온도를 제공하기 위한 가열 램프 하에 혼합하였다. 혼합은 단일 상이 형성될 때까지 수행하였다. 이어서, 중합체 용액을 고압 시린지 펌프로 전달하였고, 건식-제트 습식-켄칭 방사 조건을 사용하여 중공 섬유를 방시시켰다. 매트리미드® 중공 섬유를 형성하기 위한 조건이 표 2에 제시되어 있다.

[0163] 표 2: 매트리미드® 중공 섬유 방사 파라미터

중합체 (코어) 유량 (ml/hr)	180
보어 유량 (ml/hr)	60
보어 유체 조성	NMP/H_2O 96 wt%/4 wt%
드럼 권취 속도 (m/min)	50
수조 온도 (°C)	50
방사 온도 (°C)	50
공극 (cm)	18.5

[0164]

[0165] 중공 섬유를 형성한 후에, 중공 섬유를 3일 동안 탈이온수에 침지시켰으며, 물은 1일 1회 교체하였다. 세척된 중공 섬유를 이어서 메탄올에 3회 침지시켰으며, 메탄올은 30분마다 교체하였다 (총 메탄올 침지 시간 1.5시간). 메탄올-세척된 섬유를 이어서 메탄올 침지와 동일한 시간 스케줄을 사용하여 n-헥산으로 침지시켰다. 헥산 세척 후에, 섬유를 이어서 2 - 3시간 동안 공기 건조시킨 다음, 100 kPa-a 미만의 압력에서 진공 오븐 내 80℃에서 밤새 건조시켰다 (즉, 진공 하의 건조).

[0166] 진공 건조 후에, 건조된 중합체 중공 섬유를 다공성 탄소 막 중공 섬유로 전환시켰다. 건조된 중합체 중공 섬유를 관상로에 맞는 적절한 길이로 절단하였다. 이어서, 섬유를 스테인레스 스틸 메쉬 층 상에 위치시켰다. 'U' 형상 니켈 와이어를 사용하여 층 상의 섬유를 안정화시켰다. 이어서, 관상로를 실링하였고, 노를 산소 수준이 10 vppm으로 떨어질 때까지 실온에서 400 ml/분 Ar로 플러싱하였다. 목적하는 산소 수준을 달성한 후에, Ar 유량을 열분해 공정 동안 계속 유지하였다. 노의 온도를 하기 가열 프로파일에 따라 증가시켜 열분해를 수

행하였다: a) 50℃ - 250℃: 가열 속도 13.3℃/분; b) 250℃ - 535℃: 가열 속도 3.8℃/분; 및 c) 535℃ - 550℃: 가열 속도 0.25℃/분. 이어서, 550℃의 최종 열분해 온도를 추가로 2시간 동안 유지하였다. 생성된 다공성 탄소 중공 섬유를 이어서 노 내부에서 냉각되도록 두었다. 생성된 다공성 탄소 중공 섬유는 272.4 μm의 외부 직경 및 160.2 μm의 내부 직경을 가졌다.

[0167] 생성된 다공성 탄소 중공 섬유를 이어서 염수의 역삼투 분리를 위한 막으로서 사용하였다. 모턴(Morton)® 미세 해수염을 탈이온수와 혼합하여 2 중량% 염수 용액을 제조하였다. 염수 용액의 전도도는 47.9 mS/cm였다. 염수를 700 psig (4.8 MPag)의 유압에서 섬유의 외부에 노출시켰다. 중공 섬유를 가로질러 야기되는 플럭스는 $8.1x10^{-4}$ L/m^2-hr이었으며, 염 제거율은 62.4%였다 (즉, 투과물의 물은 막으로의 염수 공급물보다 62.4 중량% 더 적은 염을 포함하였음). 염 제거율은 투과물의 전도도에 기반하여 결정되었다. 역삼투 조건 하에 해수염을 제거하는 능력은 다양한 이온성 염을 함유하는 용액으로부터의 물의 분리를 위해 다공성 탄소 막을 사용할 수 있는 능력을 입증한다.

[0168] 염수의 역삼투 분리를 수행하는 것에 대한 추가의 시험을 상기 추가의 예 A의 것들과 유사한 조건에 따라 PVDF로부터 제조된 다공성 탄소 막을 사용하여 수행하였다. 추가의 예 A의 다공성 탄소 막은 6 초과의 N_2로부터의 He의 분리 선택성을 제시하였고, 반면 염수 역삼투를 위해 본 예에서 사용된 다공성 탄소 막은 N_2에 대해 단지 약 3의 He 선택성을 가졌음을 유의한다. 어떠한 특정한 이론에 얽매이는 것은 아니지만, N_2에 대해 He를 분리하는데 있어서의 보다 낮은 선택성은 막을 통과하는 일부 비-선택적 유동을 야기할 수 있는, 막의 결함 때문인 것으로 생각되었다.

[0169] PVDF 중공 섬유로부터 형성된 다공성 탄소 막을 상기 기재된 것들과 유사한 조건 하에 염수 분리를 위해 사용하였다. 모턴® 미세 해수염을 탈이온수와 혼합하여 2 중량% 염수 용액을 제조하였다. 염수 용액의 전도도는 47.9 mS/cm였다. 염수를 0.16 mg/s의 유량으로 섬유의 외부에서 순환시켰다. 역삼투 분리를 300 psig (2.1 MPag) 및 500 psig (3.4 MPag)의 유압에서 수행하였다. 2.1 MPag에서, 막을 가로지르는 투과물 플럭스는 0.084 L/m^2-hr이었으며, 이는 약 0.16 mg/s의 질량 유량에 상응하였다. 염 제거율은 ~8.0%였다. 3.4 MPag에서, 투과물의 질량 유량은 약 0.36 mg/s였지만, 제거율은 ~5.5%였다. 또한 N_2 대비 He에 대한 감소된 선택성에 의해서도 나타내어지는 바와 같이, 증가된 압력에서의 보다 낮은 제거율은 막 내의 결함의 존재를 반영하는 것으로 생각된다. 특히, 추가의 예 A에서 제시된 바와 같이, 톨루엔으로부터의 에탄올의 분리에 대한 선택성은 역삼투 공정으로부터 예상되는 바와 같이 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나, 또한 일반적으로, 압력이 증가함에 따라 비-선택적 유동 (예컨대 막 결함을 통한 유동)이 선택성의 감소를 유도할 수 있는 것으로 공지되어 있다. 해수염의 소정의 분량을 제거하는 능력은 역삼투에 의한 약간의 분리의 존재를 나타내는 것으로 생각되며, 압력이 증가함에 따라 막의 결함의 영향이 증가한다.

[0170] 추가의 실시양태

[0171] 실시양태 1. 삼투에 의해 물을 분리하는 방법으로서, 물 및 탄화수소, 탄화수소성 화합물, 이온성 화합물, 무기 화합물 또는 그의 조합을 포함하는 제2 구성성분을 포함하는 공급물 스트림에 대해 막 분리를 수행하여 제1 구성성분이 풍부화된 투과물 및 제1 구성성분이 고갈된 보유물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 막 분리를 수행하는 것은 역삼투 조건 또는 정삼투 조건 하에 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하는 막 구조물에 탄화수소성 스트림을 노출시키는 것을 포함하고, 상기 역삼투 조건 또는 정삼투 조건은 적어도 1.0 MPag의 공급물 압력을 포함하고, 상기 제2 막 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 다공성 탄소 층을 포함하는 것인 방법.

[0172] 실시양태 2. 공급물 스트림을 분리하는 방법으로서, 탄화수소, 탄화수소성 화합물, 무기 화합물 또는 그의 조합을 포함하는 제1 구성성분 및 제2 구성성분을 포함하며, 제1 구성성분을 5 중량% 내지 95 중량% 포함하는 공급물 스트림에 대해 막 분리를 수행하여 제1 구성성분이 풍부화된 투과물 및 제1 구성성분이 고갈된 보유물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 막 분리를 수행하는 것은 역삼투 조건 또는 정삼투 조건 하에 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하는 막 구조물에 공급물 스트림을 노출시키는 것을 포함하고, 상기 역삼투 조건 또는 정삼투 조건은 적어도 0.2 MPag의 공급물 압력을 포함하고, 상기 제2 막 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬 또는 약 3.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬 또는 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 다공성 탄소 층을 포함하는 것인 방법.

[0173] 실시양태 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크가, 막 구조

물이 분리를 위한 액체에 노출되지 않을 때의 중앙 세공 크기와 10% 이하 또는 5% 이하 또는 2% 이하의 차이가 있는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출될 때의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

[0174] 실시양태 4. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 역삼투 조건 또는 정삼투 조건이 약 200 barg (~20 MPag) 이하의 공급물 압력을 포함하는 것인 방법.

[0175] 실시양태 5. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 역삼투 조건 또는 정삼투 조건이 약 15 barg (~1.5 MPag) 내지 약 200 barg (~20 MPag) 또는 약 40 barg (~4.0 MPag) 내지 약 200 barg (~20 MPag) 또는 약 50 barg (~5.0 MPag) 내지 약 150 barg (~15 MPag)의 공급물 압력을 포함하는 것인 방법.

[0176] 실시양태 6. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 공급물 스트림이 약 1.0 중량% 미만 또는 약 0.1 중량% 미만의 물을 포함하거나; 또는 공급물 스트림이 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량% 또는 약 0.1 중량% 내지 20 중량% 또는 약 1.0 중량% 내지 약 10 중량%의 물을 포함하고, 임의로 역삼투 조건 또는 정삼투 조건이 약 10 barg (~1.0 MPag) 내지 약 100 barg (~10 MPag) 또는 약 15 barg (~1.5 MPag) 내지 약 70 barg (~7.0 MPag) 또는 약 10 barg (~1.0 MPag) 내지 약 50 barg (~5.0 MPag)의 공급물 압력을 포함하는 것인 방법.

[0177] 실시양태 7. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 공급물 스트림이 약 1.0 중량% 미만의 제2 구성성분 또는 약 0.1 중량% 미만의 제2 구성성분 또는 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%의 제2 구성성분 또는 약 0.1 중량% 내지 20 중량%의 제2 구성성분 또는 약 1.0 중량% 내지 약 10 중량%의 제2 구성성분을 포함하고, 임의로 역삼투 조건이 약 10 MPag 내지 약 40 MPag 또는 약 10 MPag 내지 약 25 MPag 또는 약 20 MPag 내지 약 40 MPag의 공급물 압력을 포함하는 것인 방법.

[0178] 실시양태 8. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제1 막 층 및 제2 막 층이 다공성 탄소 층을 포함하거나, 또는 제1 막 층이 다공성 금속 구조물 (즉, 다공성 금속 층)을 포함하고 제2 막 층이 다공성 탄소 층을 포함하는 것인 방법.

[0179] 실시양태 9. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 4.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬 또는 약 3.5 옹스트롬 내지 약 5.5 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

[0180] 실시양태 10. 실시양태 2 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 제1 구성성분이 황산을 포함하고 제2 구성성분이 산 가용성 오일을 포함하고, 임의로 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 5.0 옹스트롬 내지 약 10 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

[0181] 실시양태 10. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 6.0 옹스트롬 내지 약 7.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖거나, 제1 구성성분이 파라-크실렌을 포함하거나, 또는 그의 조합인 방법.

[0182] 실시양태 11. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제2 구성성분이 균질 촉매를 포함하고, 임의로 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 4.0 옹스트롬 내지 약 7.0 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

[0183] 실시양태 12. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 4.5 옹스트롬 내지 약 6.1 옹스트롬 또는 약 4.5 옹스트롬 내지 약 5.2 옹스트롬 또는 약 4.7 옹스트롬 내지 약 6.1 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가지고, 임의로 a) 제1 구성성분이 에탄올을 포함하고/거나, b) 제1 구성성분이 이소부탄을 포함하고/거나, c) 제2 구성성분이 2,2,4 트리메틸 펜탄을 포함하는 것인 방법.

[0184] 실시양태 13. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제2 구성성분이 메틸메타크릴레이트, 메타크릴산 또는 그의 조합을 포함하는 것인 방법.

[0185] 실시양태 14. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 3.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬 또는 약 4.0 옹스트롬 내지 약 6.0 옹스트롬 또는 약 3.5 옹스트롬 내지 약 5.5 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가지고, 임의로 i) 제1 구성성분이 물이고 제2 구성성분이 이소프로필 알콜이거나 또는 ii) 제1 구성성분이 C_4 - C_8 파라핀을 포함하고 제2 구성성분이 C_{10} - C_{20} 파라핀을 포함하는 것인 방법.

[0186] 실시양태 15. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크가 약 3.2 옹스트롬 내지 약 4.2 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 가지고, 임의로 제1 구성성분이 에틸렌, 프로필렌 및 n-부틸렌 중 적어도 1종을 포함하고, 제2 구성성분이 에탄, 프로판 및 n-부탄 중 적어도 1종을 포함하는 것 (예를 들어, 제1 구성성분이 에틸렌을 포함하고 제2 구성성분이 에탄을 포함하거나, 또는 제1 구성성분이 프로필렌을 포함하고 제2 구성성분이 프로판을 포함하거나, 또는 제1 구성성분이 n-부틸렌을 포함하고 제2 구성성분이 n-부탄을 포함함)인 방법.

[0187] 실시양태 16. 실시양태 2 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 제1 구성성분 및 제2 구성성분이 탄화수소 이성질체를 포함하는 것인 방법.

[0188] 실시양태 17. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제1 막 층이 적어도 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 0.2 cm^3/g의 세공 부피를 갖는 것인 방법.

[0189] 실시양태 18. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제2 막 층이 적어도 약 100 m^2/g 또는 적어도 약 200 m^2/g 또는 적어도 약 300 m^2/g 또는 적어도 약 400 m^2/g 또는 적어도 약 500 m^2/g의 BET 표면적을 갖는 것인 방법.

[0190] 실시양태 19. 탄화수소 및/또는 탄화수소성 화합물을 분리하는 방법으로서, 제1 구성성분 및 제2 구성성분을 포함하며, 제1 구성성분을 5 중량% 내지 95 중량% 포함하는 탄화수소성 스트림의 막 분리를 수행하여 제1 구성성분이 풍부화된 투과물 및 제1 구성성분이 고갈된 보유물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 막 분리를 수행하는 것은 탄화수소성 스트림을 복수의 다공성 탄소 층을 포함하며, 막 구조물의 제1 막 층이 적어도 20 nm의 중앙 세공 크기를 갖는 세공의 적어도 0.2 cm^3/g의 세공 부피를 가지고, 막 구조물의 제2 막 층이 적어도 약 300 m^2/g (또는 적어도 약 400 m^2/g 또는 적어도 약 500 m^2/g)의 BET 표면적을 가지며, 제2 막 층이 약 5.8 옹스트롬 내지 약 6.8 옹스트롬 또는 약 6.0 옹스트롬 내지 약 6.5 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 것인 막 구조물에 노출시키는 것을 포함하는 것인 방법.

[0191] 실시양태 20. 실시양태 19에 있어서, 탄화수소성 스트림이 크실렌 이성질화 공정으로부터의 유출물 스트림, 탄화수소 스트림 또는 그의 조합을 포함하는 것인 방법.

[0192] 실시양태 21. 실시양태 19 또는 20에 있어서, 탄화수소성 스트림이 C_{8+} 방향족을 포함하며, 탄화수소성 스트림이 5 중량% 내지 95 중량%의 p-크실렌을 포함하고, 제1 구성성분이 p-크실렌이고 제2 구성성분이 m-크실렌 및 o-크실렌 중 적어도 1종인 방법.

[0193] 실시양태 22. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제1 구성성분과 제2 구성성분 사이의 크기 차이가 약 3.0 옹스트롬 이하 또는 약 2.0 옹스트롬 이하 또는 약 1.1 옹스트롬 이하인 방법.

[0194] 실시양태 23. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 피크 높이의 절반에서의 최소 실질적 세공 크기 피크의 피크 폭이 제1 구성성분과 제2 구성성분 사이의 크기 차이의 약 75% 이하 또는 약 50% 이하인 방법.

[0195] 실시양태 24. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 막 분리를 수행하는 것이 역삼투 조건 하에 막 구조물에 공급물 스트림을 노출시키는 것을 포함하는 것인 방법.

[0196] 실시양태 25. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 액체 상에서의 제1 구성성분의 몰 분율이

[0197] 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 200% 더 클 수 있거나,

[0198] 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 100% 더 클 수 있거나,

[0199] 공급물에서의 몰 농도가 20% 내지 40%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 75% 더 클 수 있거나,

[0200] 공급물에서의 몰 농도가 40% 내지 60%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 50% 더 클 수 있거나,

[0201] 공급물에서의 몰 농도가 60% 내지 80%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 20% 더 클 수 있거나,

[0202] 공급물에서의 몰 농도가 80% 내지 90%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 10% 더 클 수 있거나,

[0203] 또는 상기 중 임의의 2개 이상의 조합일 수 있는

[0204] 방법.

[0205] 실시양태 26. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 선택성이 하기와 같이 정의되며:

[0206] 선택성 = [X_A (투과물)/X_B (투과물)] / [X_A (공급물)/X_B (공급물)]

[0207] 여기서 X_A (투과물)은 투과물 중의 A의 몰 분율이고, X_B (투과물)은 투과물 중의 B의 몰 분율이고, X_A (공급물)은 공급물 중의 A의 몰 분율이고, X_B (공급물)은 공급물 중의 B의 몰 분율이고,

[0208] 삼투 조건 하에 제2 구성성분 대비 제1 구성성분에 대한 선택성이 2 또는 5 또는 10 또는 20 또는 40 또는 100

초과인

[0209] 방법.

[0210] 실시양태 27. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 막 구조물이 중공 섬유 막 구조물을 포함하는 것인 방법.

[0211] 실시양태 28. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 막 구조물의 제2 막 층이 약 3 마이크로미터 이하 또는 약 1 마이크로미터 이하 또는 약 0.5 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 것인 방법.

[0212] 실시양태 29. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 막 구조물이 300℃에서 적어도 약 200 MPa 또는 100℃에서 적어도 약 300 MPa 또는 200℃에서 적어도 약 300 MPa의 저장 탄성률을 포함하는 것인 방법.

[0213] 실시양태 30. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 중앙 세공 크기가 중앙 세공 폭이며, 여기서 세공 크기 피크는 세공 폭 피크이고/거나, 여기서 세공 크기 분포는 세공 폭 분포인 방법 또는 막 구조물.

[0214] 실시양태 31. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 액체 상에서의 제1 구성성분의 몰 분율이

[0215] 공급물에서의 몰 농도가 0.1% 내지 10%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 200% 더 클 수 있거나,

[0216] 공급물에서의 몰 농도가 10% 내지 20%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 100% 더 클 수 있거나,

[0217] 공급물에서의 몰 농도가 20% 내지 40%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 75% 더 클 수 있거나,

[0218] 공급물에서의 몰 농도가 40% 내지 60%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 50% 더 클 수 있거나,

[0219] 공급물에서의 몰 농도가 60% 내지 80%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 20% 더 클 수 있거나,

[0220] 공급물에서의 몰 농도가 80% 내지 90%의 범위에 있을 때 투과물에서 적어도 10% 더 클 수 있거나,

[0221] 또는 상기 중 임의의 2개 이상의 조합일 수 있는

[0222] 방법.

[0223] 실시양태 32. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 선택성이 하기와 같이 정의되며:

[0224] 선택성 = [X_A (투과물)/X_B (투과물)] / [X_A (공급물)/X_B (공급물)]

[0225] 여기서 X_A (투과물)은 투과물 중의 A의 몰 분율이고, X_B (투과물)은 투과물 중의 B의 몰 분율이고, X_A (공급물)은 공급물 중의 A의 몰 분율이고, X_B (공급물)은 공급물 중의 B의 몰 분율이고,

[0226] 삼투 조건 하에 제2 구성성분 대비 제1 구성성분에 대한 선택성이 2 또는 5 또는 10 또는 20 또는 40 또는 100 초과인

[0227] 방법.

[0228] 실시양태 33. 상기 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 최소 실질적 세공 크기 피크의 중앙 세공 크기보다 i) 약 0.5 - 0.6 옹스트롬, ii) 약 1.0 - 1.2 옹스트롬, iii) 약 2.0 - 2.2 옹스트롬, iv) 약 5.0 - 5.3 옹스트롬 중 적어도 하나만큼 더 큰 분자 치수를 갖는 탄화수소의 경우에, 20℃ 내지 100℃의 온도 및 a) 2 MPa 내지 5.5 MPa의 압력 및 b) 50 kPa 내지 1000 kPa의 압력 중 적어도 하나에서의 탄화수소의 투과도 $N_i/(P^{공급물} - P^{투과물})$이 a) 공급물 압력이 2배가 되면 5배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 10배 미만으로; 또는 b) 공급물 압력이 2배가 되면 3배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 6배 미만으로; 또는 c) 공급물 압력이 2배가 되면 2배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 4배 미만으로; 또는 d) 공급물 압력이 2배가 되면 1.15배 미만으로 및 공급물 압력이 4배가 되면 1.25배 미만으로 증가하는 것인 방법.

[0229] 실시양태 34. 탄화수소 및/또는 탄화수소성 화합물을 분리하는 방법으로서, 탄화수소 이성질체인 제1 구성성분 및 제2 구성성분을 포함하며, 제1 구성성분을 5 중량% 내지 95 중량% 포함하는 탄화수소성 스트림에 대해 막 분리를 수행하여 제1 구성성분이 풍부화된 투과물 및 제1 구성성분이 고갈된 보유물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 막 분리를 수행하는 것은 투과증발 조건 또는 투과추출 조건 하에 제1 막 층 및 제2 막 층을 포함하며, 상기 제2 막 층은 약 3.0 옹스트롬 내지 약 50 옹스트롬의 중앙 세공 크기를 갖는 최소 실질적 세공 크기 피크를 포함하는 세공 크기 분포를 갖는 것인 막 구조물에 탄화수소성 스트림을 노출시키는 것을 포함하고, 여기서 최소 중앙 세공 크기에 상응하는 실질적 세공 크기 피크는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출되지 않을 때

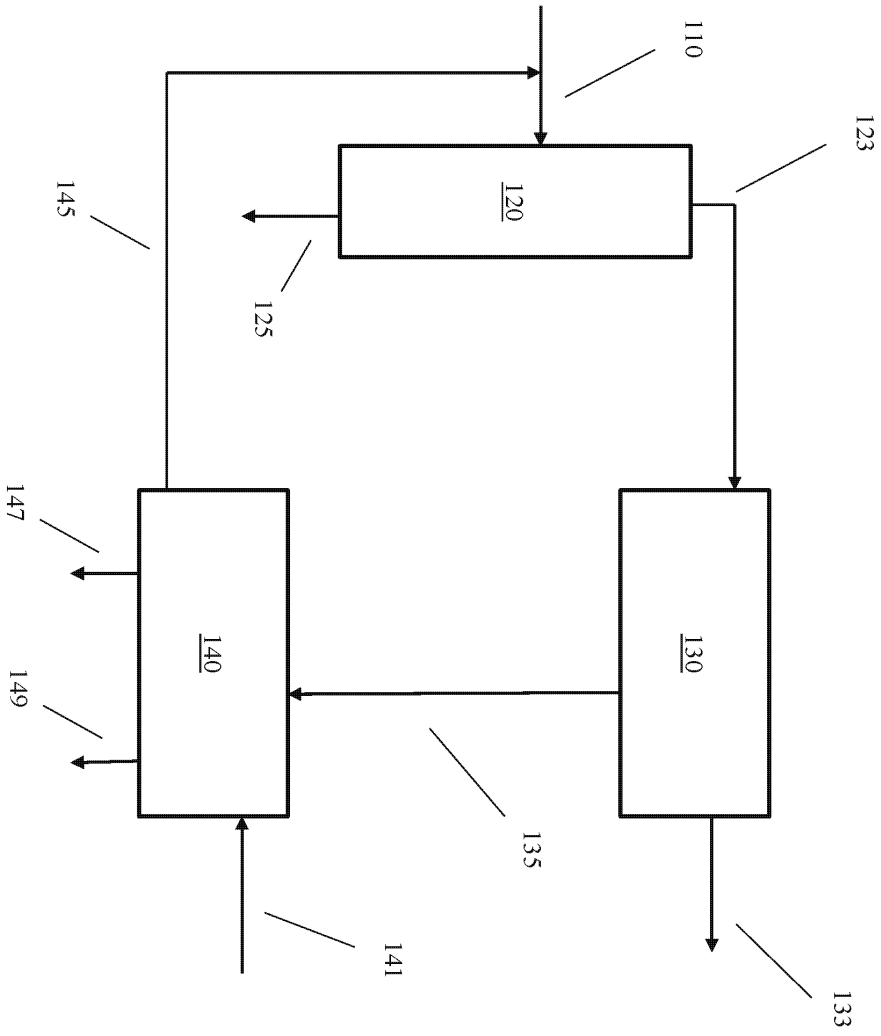
의 중앙 세공 크기와 10% 이하 또는 5% 이하 또는 2% 이하의 차이가 있는, 막 구조물이 분리를 위한 액체에 노출될 때의 중앙 세공 크기를 갖는 것인 방법.

[0230] 실시양태 35. 실시양태 33에 있어서, 제1 막 층 및 제2 막 층이 다공성 탄소 층을 포함하거나, 또는 제1 막 층이 다공성 금속 구조물을 포함하고 제2 막 층이 다공성 탄소 층을 포함하는 것인 방법.

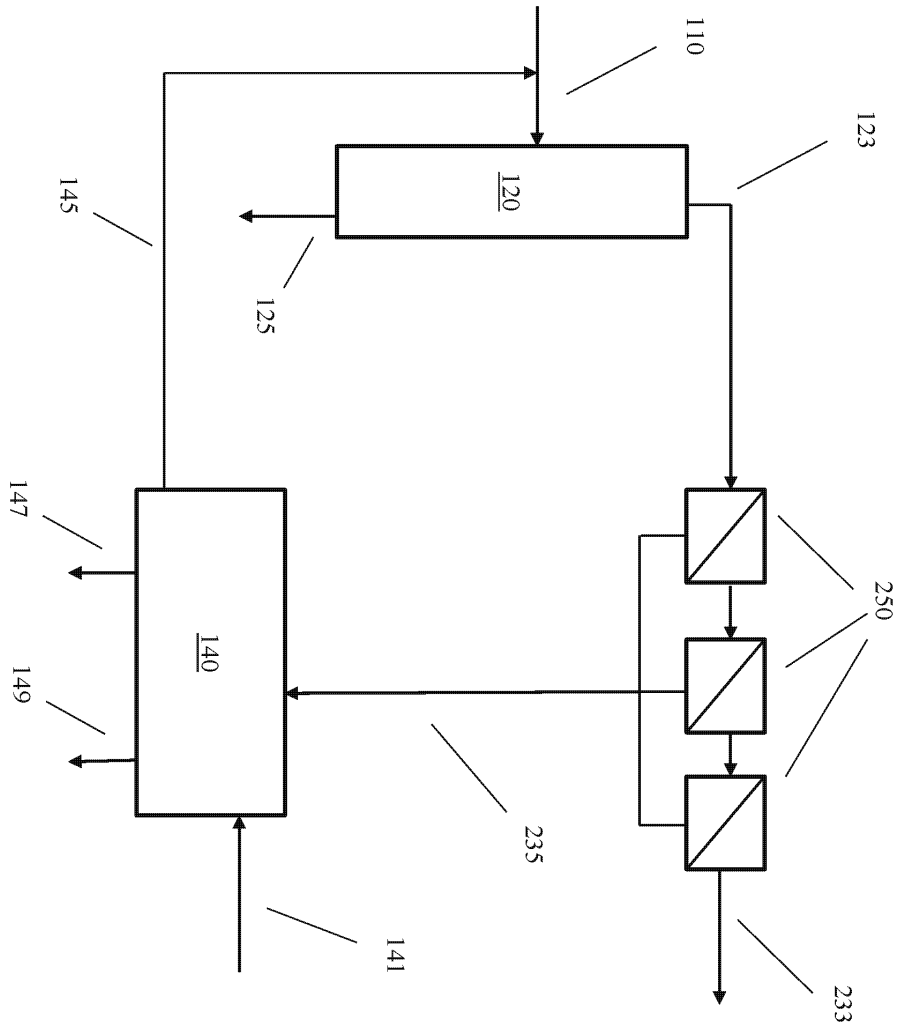
[0231] 본 발명이 특정한 실시양태를 참조하여 기재되고 예시되었지만, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 본 발명이 본원에 반드시 예시되지 않은 변경에도 적합함을 인지할 것이다. 따라서, 이러한 이유로, 본 발명의 진정한 범주를 결정하기 위해서는 단지 첨부된 청구범위를 참조하여야 한다.

도면

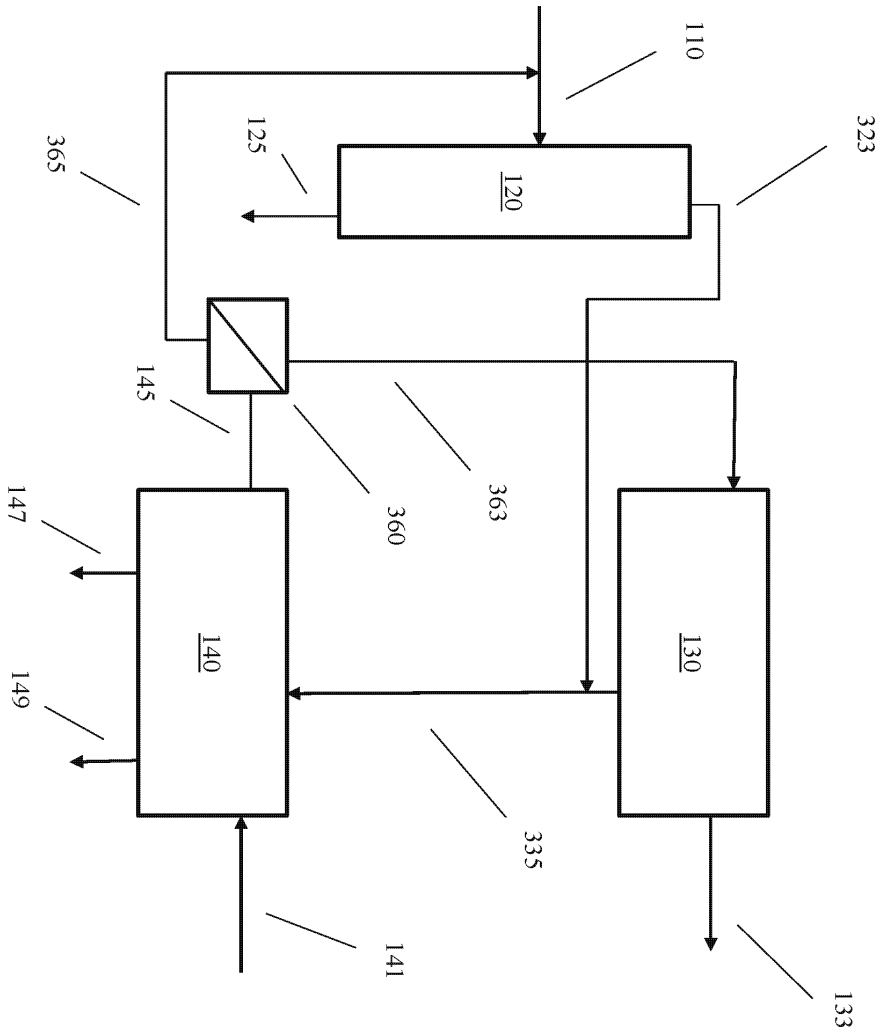
도면1



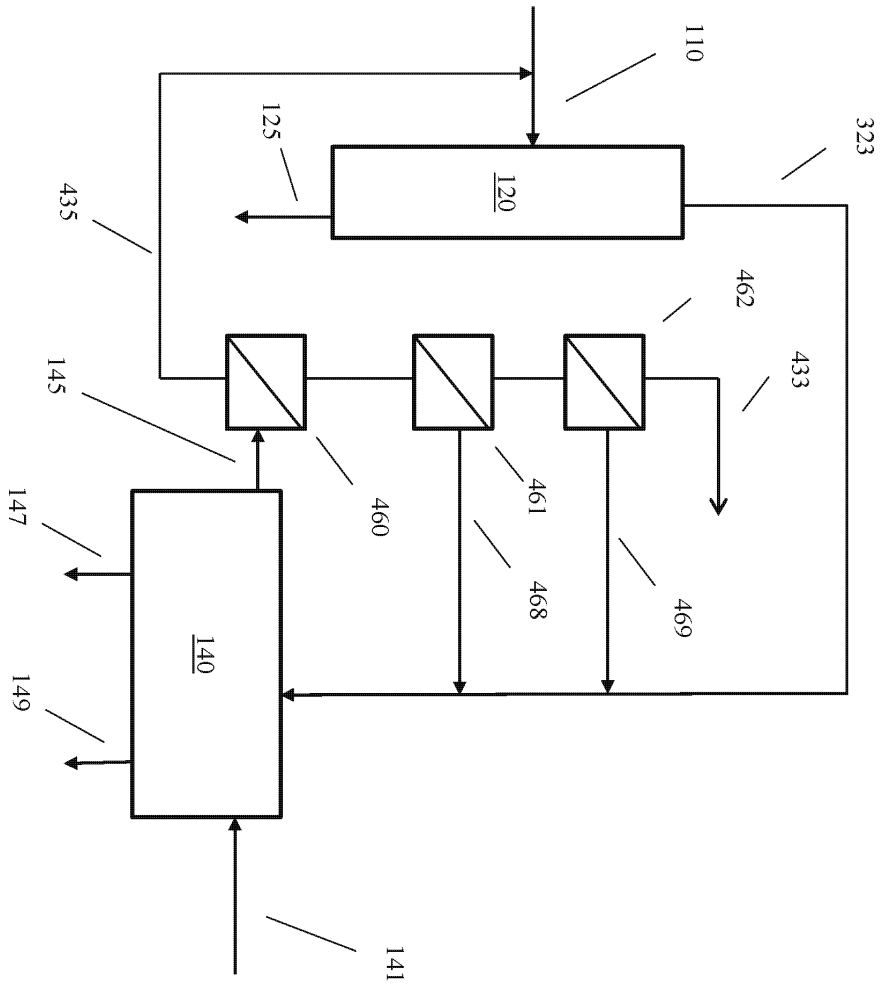
도면2



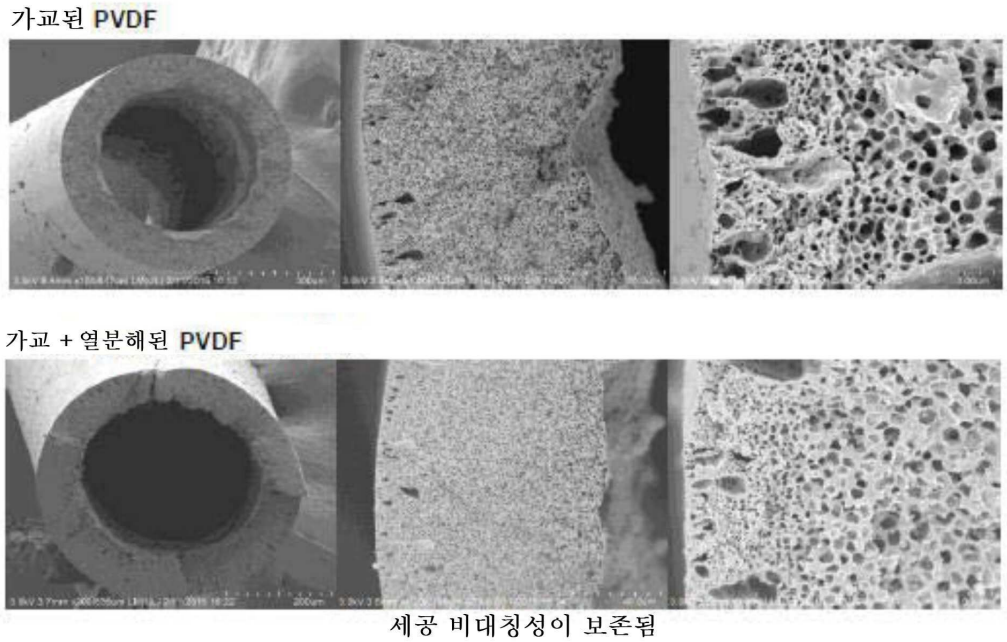
도면3



도면4

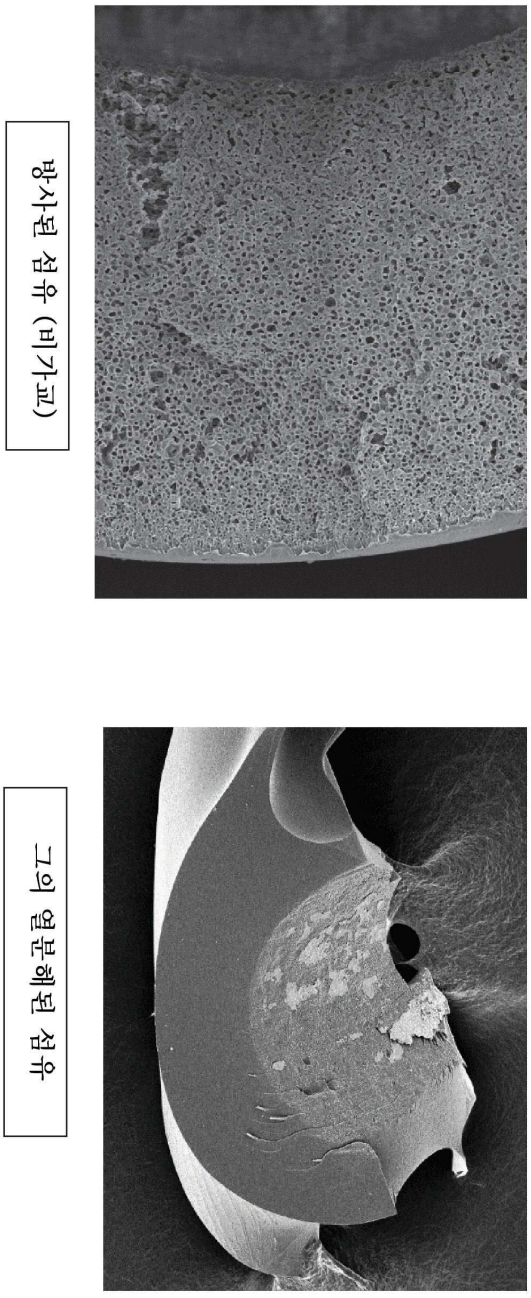


도면5

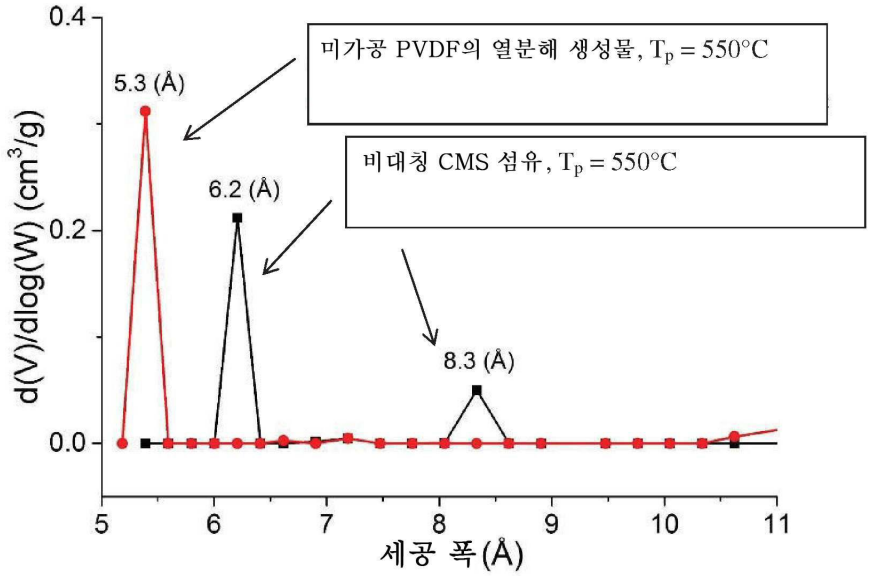


세공 비대칭성이 보존됨

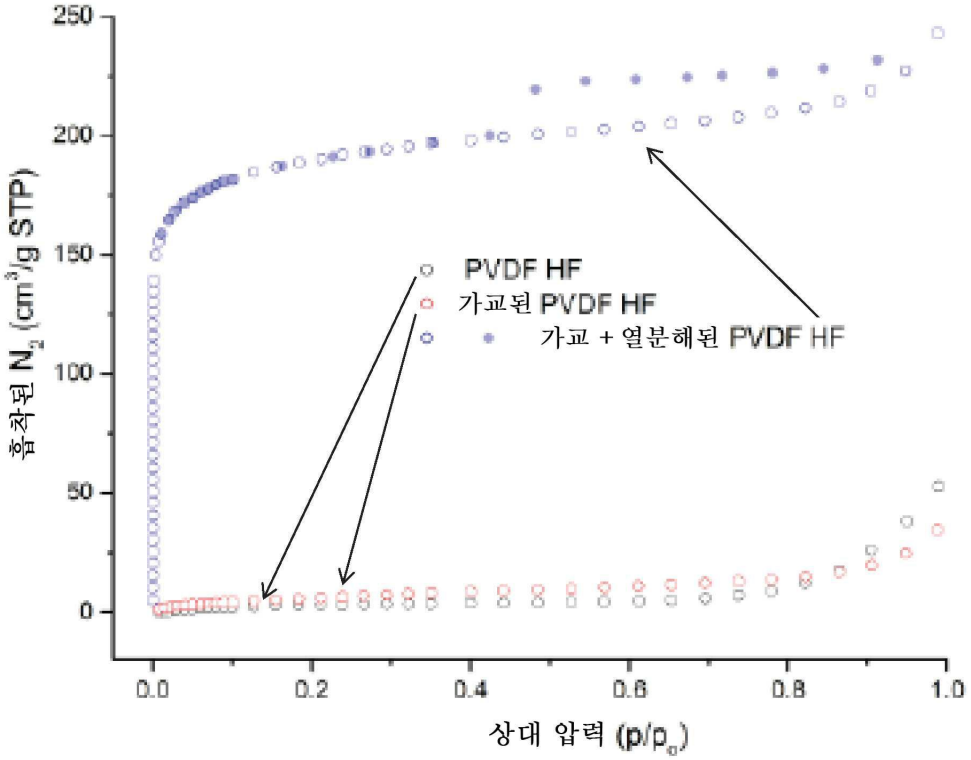
도면6



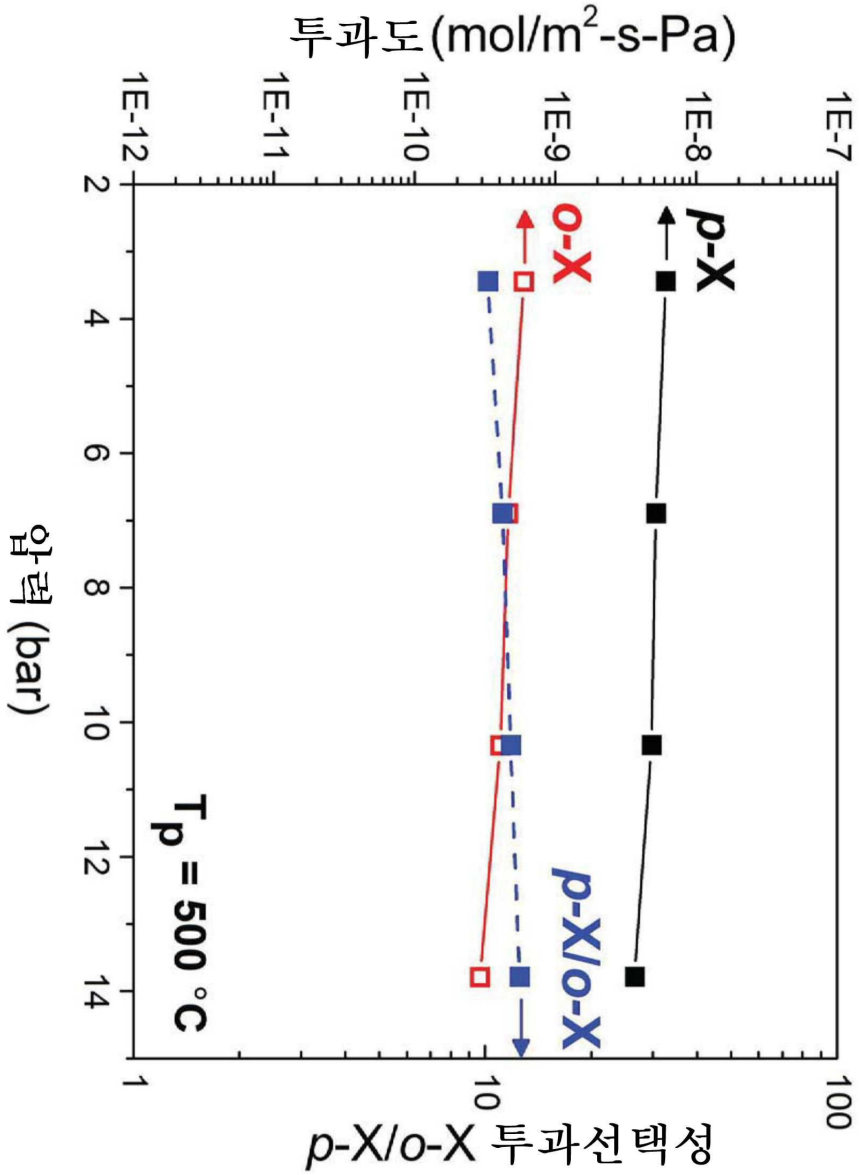
도면7


미가공 PVDF의 열분해 생성물, T_p = 550°C
비대칭 CMS 섬유, T_p = 550°C
5.3 (Å)
6.2 (Å)
8.3 (Å)
d(V)/dlog(W) (cm³/g)
세공 폭 (Å)

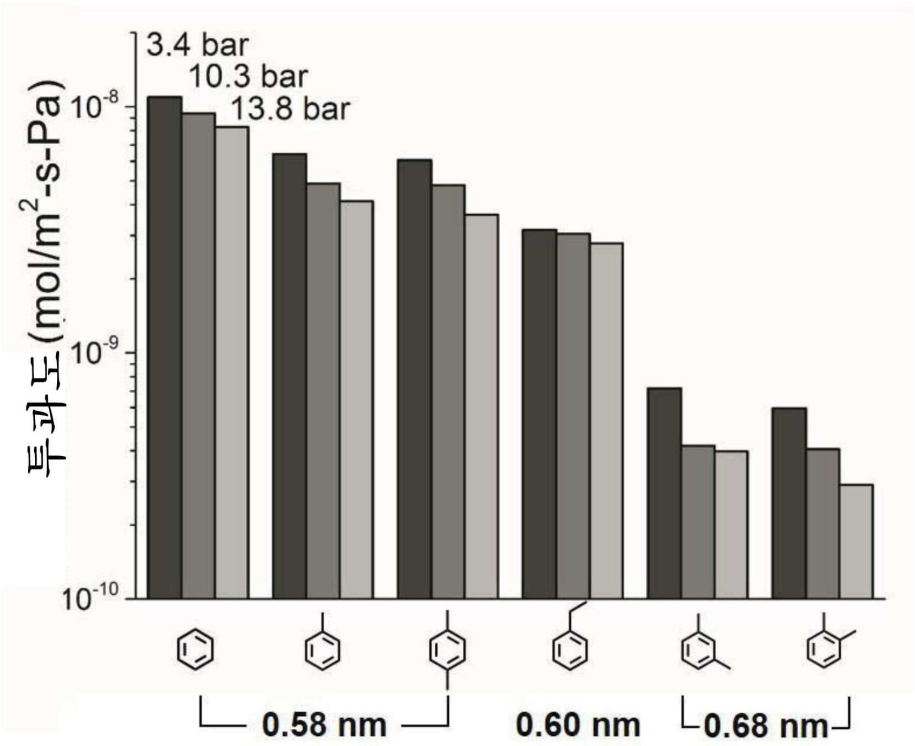
도면8


PVDF HF
가교된 PVDF HF
가교 + 열분해된 PVDF HF
흡착된 N_2 (cm³/g STP)
상대 압력 (p/p_o)

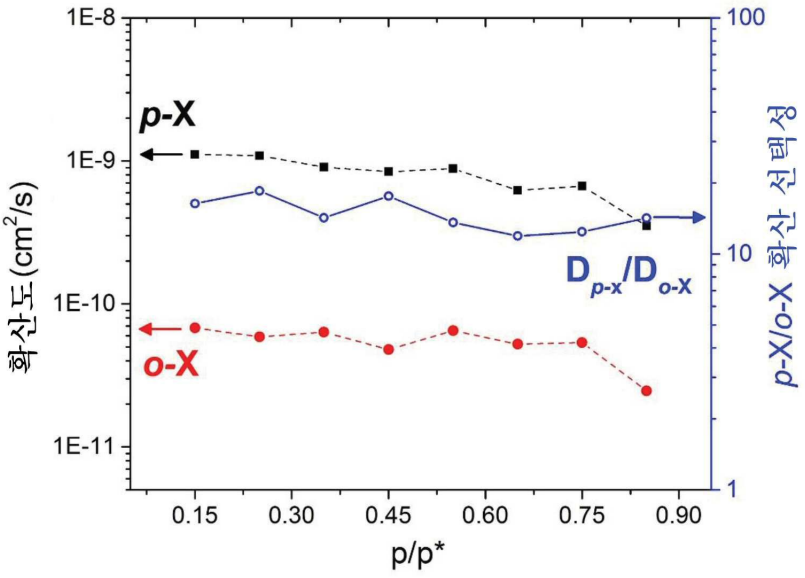
도면9


투과도(mol/m²-s-Pa)
1E-12
1E-11
1E-10
1E-9
1E-8
1E-7
2
4
6
8
10
12
14
압력 (bar)
o-X
p-X
p-X/o-X
T_p = 500 °C
1
10
100
p-X/o-X 투과선택성

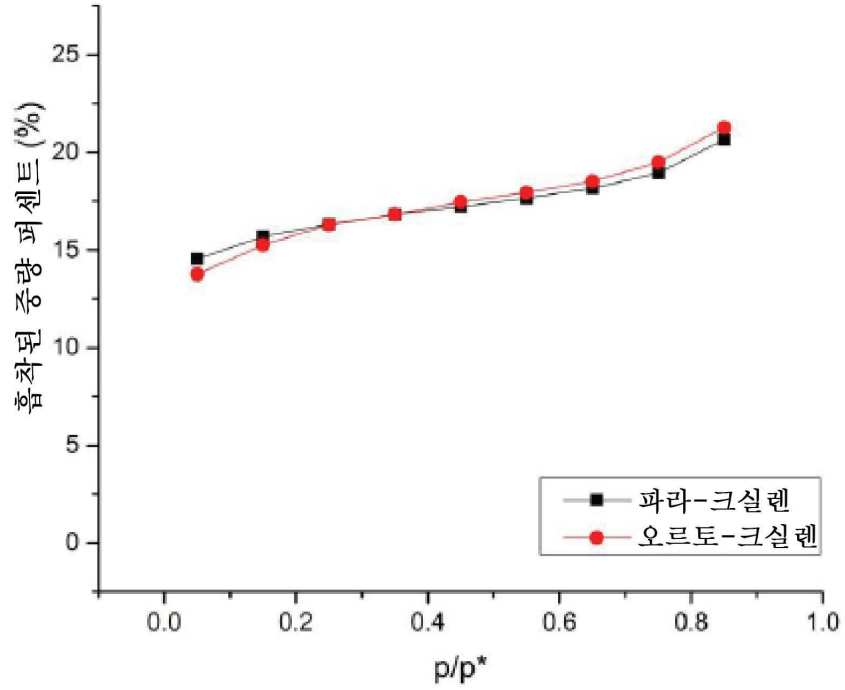
도면10


3.4 bar
10.3 bar
13.8 bar
투과도 (mol/m2-s-Pa)
10-8
10-9
10-10
0.58 nm
0.60 nm
0.68 nm

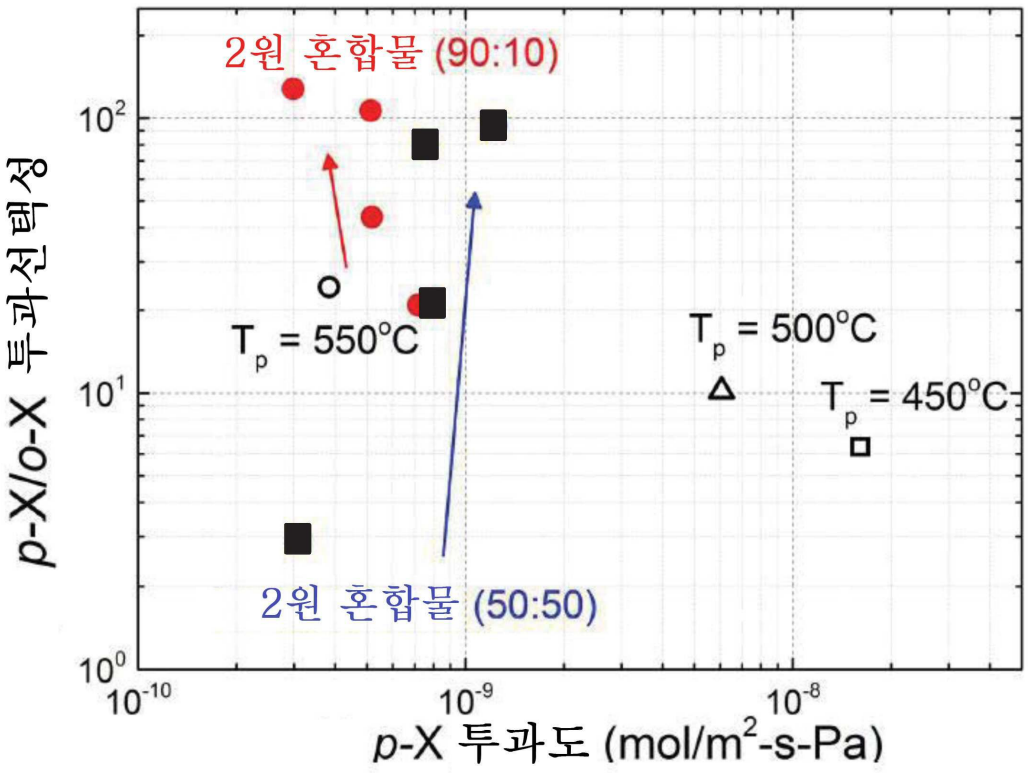
도면11


1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
확산도 (cm2/s)
p-X
o-X
Dp-x/Do-x
100
10
1
p-X/o-X 확산 선택성
0.15
0.30
0.45
0.60
0.75
0.90
p/p*

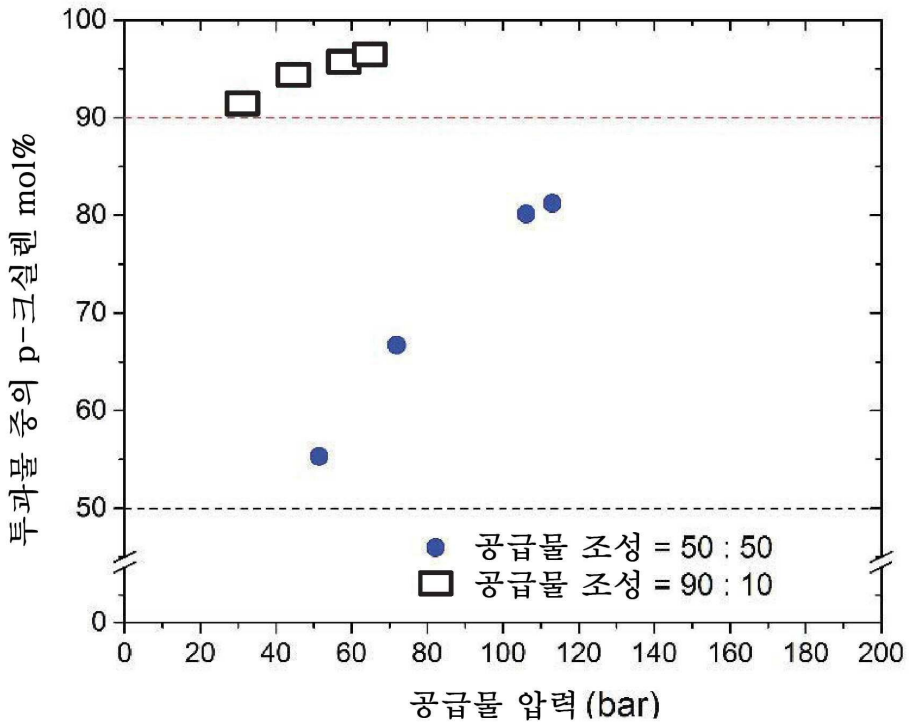
도면12


흡착된 중량 퍼센트 (%)
25
20
15
10
5
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
p/p*
파라-크실렌
오르토-크실렌

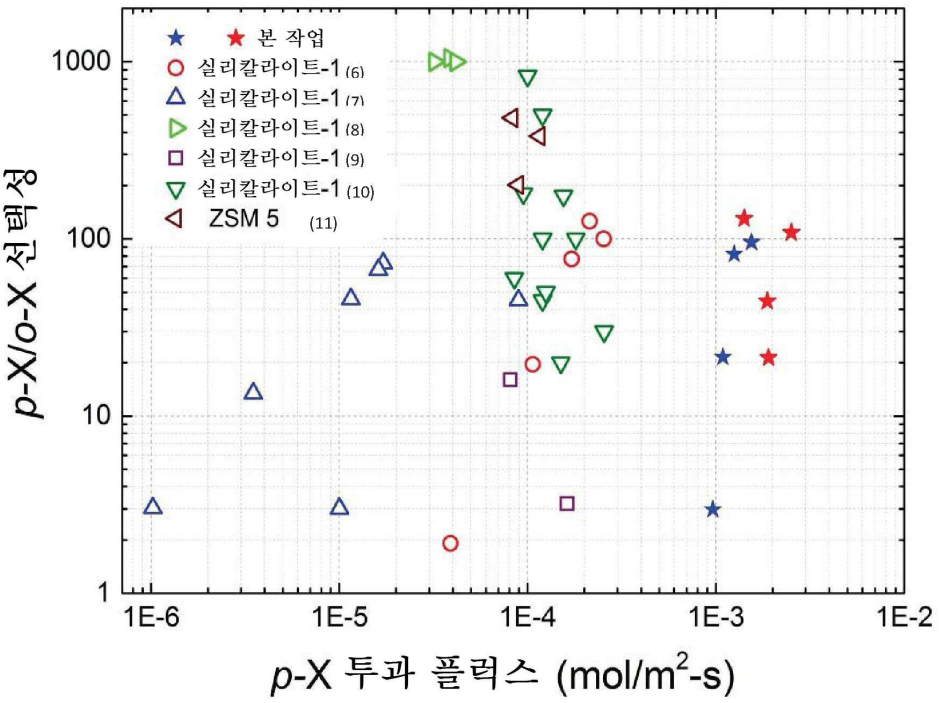
도면13


2원 혼합물 (90:10)
T_p = 550°C
T_p = 500°C
T_p = 450°C
2원 혼합물 (50:50)
p-X/o-X 투과선택성
10^2
10^1
10^0
10^{-10}
10^{-9}
10^{-8}
p-X 투과도 (mol/m^2-s-Pa)

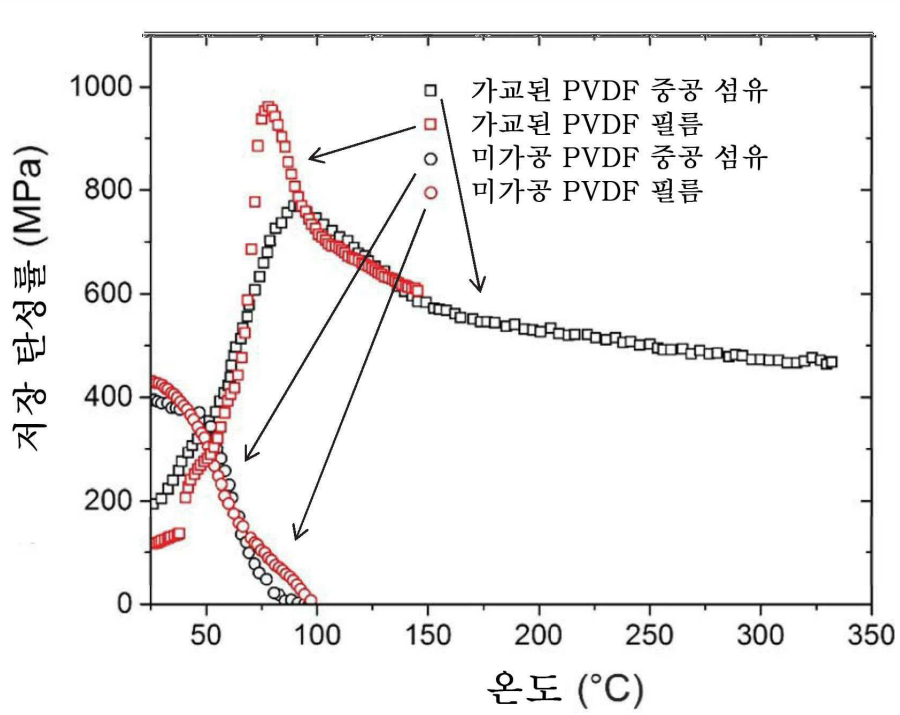
도면14


투과물 중의 p-크실렌 mol%
공급물 압력 (bar)
공급물 조성 = 50 : 50
공급물 조성 = 90 : 10

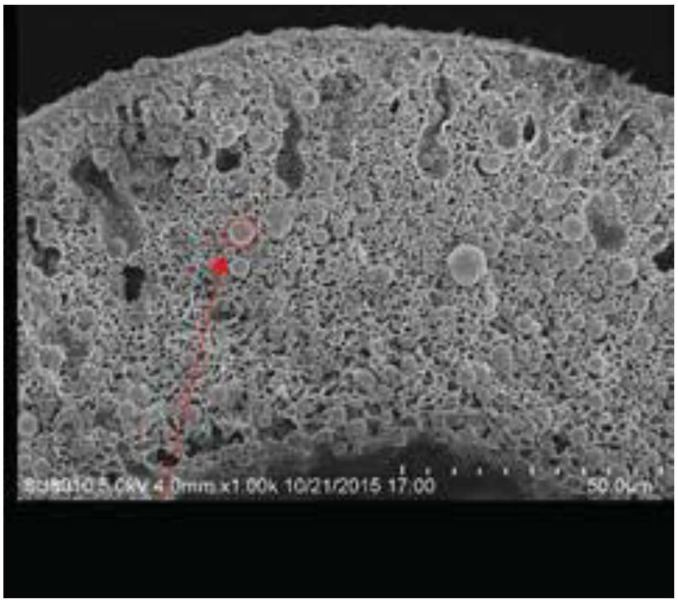
도면15


p-X/o-X 선택성
p-X 투과 플럭스 (mol/m2-s)
본 작업
실리칼라이트-1 (6)
실리칼라이트-1 (7)
실리칼라이트-1 (8)
실리칼라이트-1 (9)
실리칼라이트-1 (10)
ZSM 5 (11)

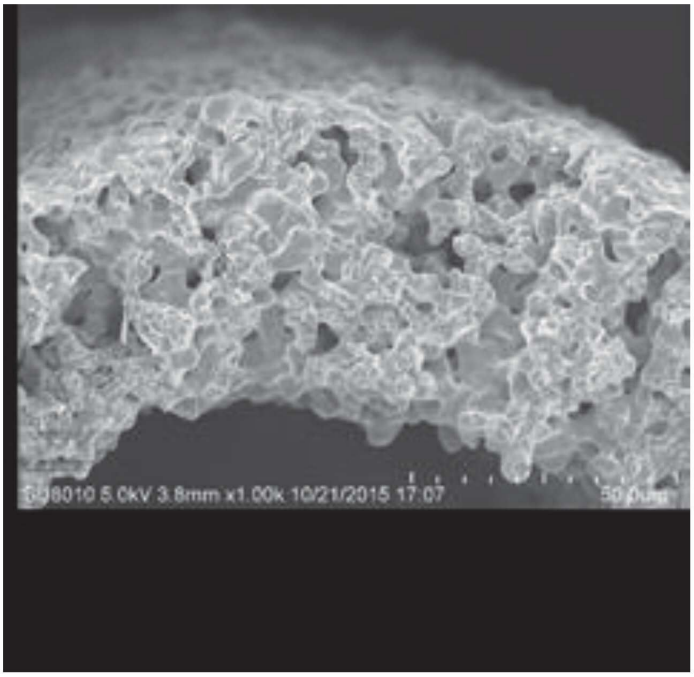
도면16


가교된 PVDF 중공 섬유
가교된 PVDF 필름
미가공 PVDF 중공 섬유
미가공 PVDF 필름
저장 탄성률 (MPa)
온도 (°C)
0
200
400
600
800
1000
50
100
150
200
250
300
350

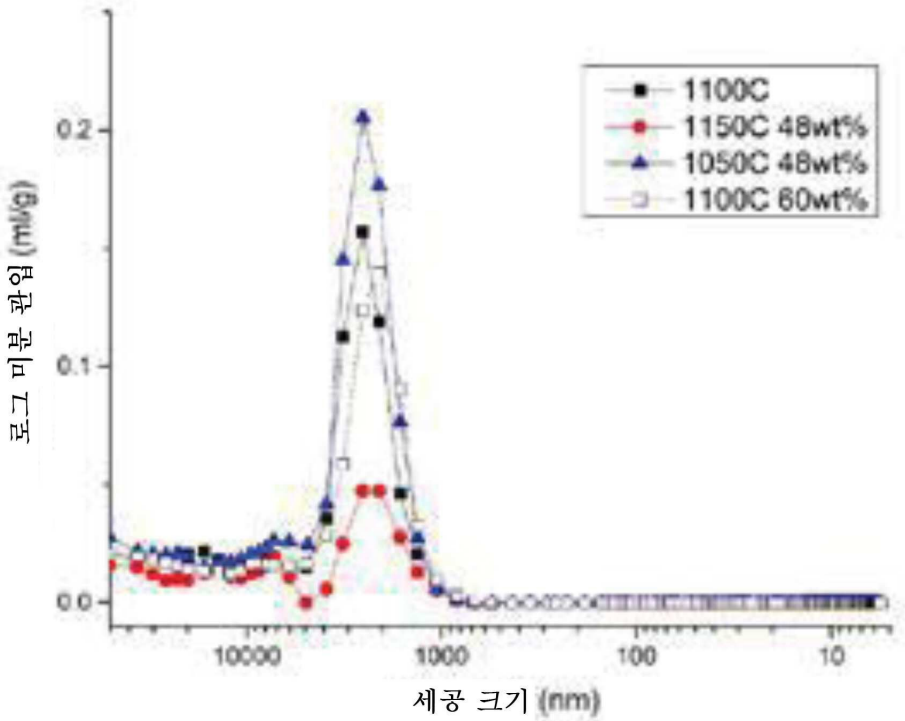
도면17



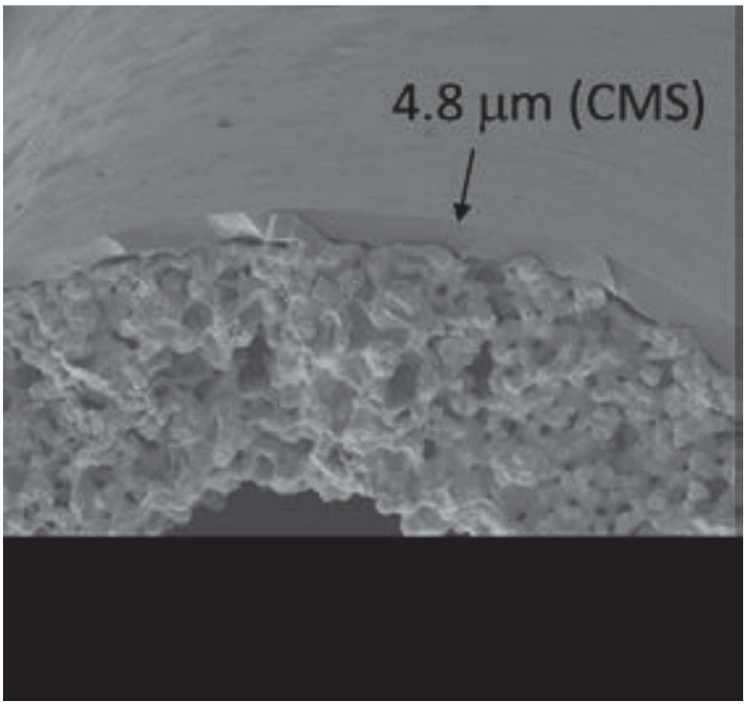
도면18


8010 5.0kV 3.8mm x1.00k 10/21/2015 17:07

도면19


1100C
1150C 48wt%
1050C 48wt%
1100C 60wt%
0.2
0.1
0.0
로그 미분 관입 (ml/g)
10000
1000
100
10
세공 크기 (nm)

도면20



도면21

